**VERONICA POP** **VIOLETA TUDOR**

# BASES THÉORIQUES DE LA CHIMIE DES COMPOSÉS DE COORDINATION

Editura Universității din București
1999

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota IV 516525

Inventar C2000 1097

211724

VERONICA POP VIOLETA TUDOR

# BASES THÉORIQUES DE LA CHIMIE DES COMPOSÉS DE COORDINATION

EDITURA UNIVERSITĂŢII DIN BUCUREŞTI
1999

Referenţi ştiinţifici: **Academician HORIA BREZEANU**
**Prof. dr. COSTINEL LEPĂDATU**

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
COTA IV 516525

171/02

**© Editura Universităţii din Bucureşti**
**Şos. Panduri 90-92, Bucureşti - 76235; Tel./Fax: 410.23.84**

B.C.U. Bucureşti
C20001097

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale**
**POP, VERONICA**
**Bases théoriques de la chimie des composés de coordination** / Veronica Pop, Violeta Tudor.. - Bucureşti, Editura Universităţii din Bucureşti, 1999
p. 388
Bibliogr.
ISBN 973-575-388-X

I. Tudor, Violeta

54

# SOMMAIRE

I. INTRODUCTION DANS LA CHIMIE DES COMPOSÉS DE COORDINATION 1
  Délimitation du domaine 1
  Historique 5
  Classification des composés de coordination 7

II. LIGANDS 10
  Ligands monodentates 10
  Ligands polydentates 12

III. GÉOMÉTRIES ET COORDINENCES DES COMPOSÉS COMPLEXES 22
  Coordinence 1 24
  Coordinence 2 24
  Coordinence 3 25
  Coordinence 4 28
    Géométrie tétraédrique 28
    Géométrie plane-carrée 29
    Stéréochimie fluctuante et isomérie 30
  Coordinence 5 37
  Coordinence 6 39
    Géométrie octaédrique 39
    Géométrie prisme triangulaire 45
    Géométrie pyramide pentagonale 48
  Coordinence 7 48
  Coordinence 8 50
  Coordinences supérieures à 8 52
  Préférences stéréochimiques 54

IV RÈGLES DE NOMENCLATURE DES COMPOSÉS DE COORDINATION 60

V. LIAISON CHIMIQUE DANS LES COMPOSÉS DE COORDINATION 62

Théorie de la coordination de Werner 62

Théorie du lien de valence 67

Théorie du champ cristallin, applications 77

Théorie des orbitales moléculaires 111

Complexes octaédriques 119

Complexes tétraédriques 143

VI. SPECTRES ÉLECTRONIQUES DES COMPOSÉS DE COORDINATION 153

Généralités, règles de sélection 153

Caractéristiques générales des spectres électroniques des composés complexes 156

Transitions *d-d* 158

Transitions de transfert de charge 190

Transitions du ligand 194

Transitions d'intervalence 194

VII. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS DE COORDINATION 196

VIII. STABILITÉ DES COMPOSÉS DE COORDINATION 219

Stabilité thermodinamique - facteurs déterminants 221

Type d'interaction chimique entre le centre métallique et les ligands 222

Énergie de stabilisation en champ cristallin 223

Effet de chélation 224

Compatibilité entre la nature de l'ion métallique et celle des atomes donneurs des ligands; séries Irving-Williams 232

IX. RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS DE COORDINATION 244

Réactions de substitution 247

Réactions d'addition 264

Réactions d'isomérisation 275

Réactions des ligands coordinés 278

Réactions de transfert d'électrons 285

X. ANNEXES 298

ANNEXE I: Modèle Krishnamurthy et Shaap 298

ANNEXE II: Espèces de symétrie des orbitales *d* dans le groupe $D_{4h}$ 301

ANNEXE III: Déduction des orbitales de groupe des ligands dans un complexe octaédrique par la métrode de projection des opérateurs 304

ANNEXE IV: Règle du nombre atomique effectif; liaison chimique dans certains composés organo-métalliques. Principe de l'analogie isolobaire. 316

ANNEXE V: Règles de sélection des transitions électroniques. Absorbtion de la radiation électromagnétique polarisée. 330

XII. BIBLIOGRAPHIE 336

# I.

# INTRODUCTION DANS LA CHIMIE DES COMPOSÉS DE COORDINATION

## 🗗 Délimitation du domaine

Selon la définition formulée par l'*UICPA* *(l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)*:

Les **composés de coordination** (ou **complexes**) sont des espèces (ions ou molécules) qui contiennent *un ou plusieurs* **atomes centraux** (ou **noyaux**), le plus souvent ***métaux de transition*** (identiques ou différents, dans des degrés d'oxydation le plus souvent positifs, parfois zéro ou, très rarement, même négatifs), attachés à d'autres ***atomes***, ***groupes d'atomes*** ou ***ions***, denommés **coordinants** ou **ligands**, dont le *nombre* dépasse la valence maximale des atomes centraux respectifs dans leurs composés usuels ("simples").

S'imposent ici quelques remarques:

- Cette définition découle du premier modèle des complexes, conçu par Alfred Werner.
- Bien que la grande majorité des complexes ont comme atome central des métaux de transition (du type *d*) et de transition profonde (du type *f*) un nombre important de composés de coordination des métaux représentatifs est pourtant connu.
- Le *nombre des groupements liés directement à l'atome central* représente le **nombre** ou l'**indice de coordination** (denommé parfois également **coordinence**), un paramètre très important dans la stéréochimie des composés complexes.
- L'atome central et les ligands forment la **sphère de coordination** du composé complexe.
- Les ions qui équilibrent l'éventuelle charge électrique de la sphère de coordination forment la **sphère d'ionisation** du complexe.

En tenanat compte de la définition de l'*UICPA*, la chimie des composés de coordination peut être considérée soit une branche de la chimie inorganique soit un cadre théorique plus large pour l'interprétation de nombreux aspects de la chimie, qui dépassent les limites de la chimie inorganique classique. De toute manière, la chimie des composés des métaux (en solution, à l'état fondu ou même à l'état solide) peut être certainement mieux comprise dans les termes de la chimie de coordination. Symétriquement, de nombreux aspects de la chimie des composés de coordination peuvent être traités dans les termes des théories reclamées usuellement par la chimie des composés inorganiques simples; un exemple de ce type peut être la théorie généralisée des acides et des bases, dont les principes sont appliquables pour toutes les deux catégories de composés.

Probablement, dans la pratique de laboratoire, une première évidence indiscutable de l'existence des composés de coordination et de certaines particularités de la liaison métal – ligand, est l'observation des transformations successives survenues comme conséquence d'une série de réactions, très simples du point de vue expérimental, conduites à partir d'une solution aqueuse, bleue-pâle, d'un sel de cuivre (II):

- Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque (solution aqueuse toujours) à une telle solution, la couleur devient bleue-foncée; suivant une manière simplifiée, la réaction correspondante peut être décrite:

  $$Cu^{2+} + 4NH_3 \leftrightharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

  Une représentation plus complète du procés est la suivante:

  $$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3 \leftrightharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O,$$

  parce que, en réalité, la réaction est plutôt une *substitution* qu'une addition, c'est-à-dire un *remplacement* des molécules d'eau de la sphère de coordination du cation cuprique par d'autres *ligands*, les molécules d'ammoniaque.

- En ajoutant un acide (par exemple de l'acide chlorhydrique) à la solution aqueuse contenant les cations complexes $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, les protons se combinent avec les molécules d'ammoniaque formant de cations $NH_4^+$, le complexe ammoniacal étant ainsi détruit; autrement dit, les protons (acides plus forts que le cation métallique $Cu^{2+}$) vont lier les molécules basiques du ligand $NH_3$, les déplaçant de la sphère de coordination du complexe, et les molécules d'eau, moins basiques, occuperont la place des ligands, rétablissant ainsi les cations hydratés $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Lorsque l'acide ajouté correspond à la quantité minimale nécessaire pour neutraliser l'ammoniaque, la solution tourne en bleu-pâle, la couleur spécifique des cations $Cu^{2+}_{aq}$.

- Un excès d'acide chlorhydrique change la couleur de la solution en vert, en raison de la formation d'une certaine quantité de complexe jaune $[CuCl_4]^{2-}$. Les espèces intermédiaires $[Cu(H_2O)Cl_3]^-$, $[Cu(H_2O)_2Cl_2]$, $[Cu(H_2O)_3Cl]^+$ seront également présentes, en proportion variable, dépendante de la concentration de l'acide. Les ions $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ne sont jamais totalement transformés en $[CuCl_4]^{2-}$, ni même en solutions concentrées d'acide chlorhydrique, parce que la concentration de l'eau dans le système reste toujours supérieure à la celle des anions chlorure.

Les phénomènes décrits ci-dessus représentent un seul exemple d'un fait souvent vérifié et prouvant une très large généralité:

***La chimie des métaux en solution est essentiellement la chimie de leurs composés complexes.***

En effet:

- un ion métallique en solution est coordiné aux molécules du solvant;
- les ions des métaux de transition sont des acides de Lewis assez forts et leurs complexes sont suffisamment stables; les cations de la grande majorité des métaux représentatifs sont des acides plus faibles et forment moins de complexes;
- ajoutons qu'une réaction quelconque d'un composé métallique en solution reclame généralement l'enlevement de la sphère de solvatation (donc, la destruction d'un complexe) pour permettre le contact des réactants.

Le champ de la chimie des composés de coordination est encore plus vaste et les applications de ces composés, dans la recherche fondamentale autant que dans la pratique, sont multiples.

Ainsi, l'extraction des métaux de leurs minerais et nombreuses méthodes de séparation des métaux sont fondées sur leur capacité de former des composés de coordination. Il est aussi bien connu le rôle très important des combinaisons complexes pour le développement des méthodes d'analyse qualitative et quantitative.

À ces domaines, dont l'interférence avec la chimie des composés de coordination est devenue déjà classique, s'ajoutent des domaines d'intérêt courant et de certes perspectives.

Ainsi, sur le plan de la science des matériaux, le démarche pour l'obtention des composés nouveaux, non-conventionnels, avec des propriétés prédéterminées, se rencontre de plus en plus avec les recherches sur les complexes, notamment polynucléaires.

Mais le domaine qui est à présent en train de concentrer les efforts d'un grand nombre de chercheurs est celui de l'étude, y compris dans les termes de la chimie de coordination, de nombreux processus biologiques et catalytiques. Ainsi, on connait depuis longtemps que la substance vitale pour la photosynthèse, la chlorophyle, est une combinaison complexe du manganèse et que l'hémoglobine, le transporteur de l'oxygène dans les organismes animaux, est un complexe du fer.

À présent, une partie majeure des processus de l'environement, de ceux caractérisant le règne animal autant que celui végétal, peut être entièrement comprise au niveau moléculaire seulement en tenant compte de l'existance et des propriétés des combinaisons de coordination.

Par exemple, les métal – protéines ont un rôle décisif dans les mécanismes de la vie, respectivement dans l'obtention, le stockage et le transport des éléments nécessaires dans l'oxydo–réduction cellulaire.

D'autres combinaisons complexes ont une importance biochimique tout à fait particulière: des cyanocomplexes du cobalt ont permis l'étude de la vitamine $B_{12}$, les complexes avec des bases Schiff ont facilité l'étude de la réversibilité de l'addition de l'oxygène, pendant que certains dérivés des hydrasones et thiodémicarbasones ont prouvé une activité antitumorale et antibactériène.

En somme, au fur et à mesure que le degré de compréhension des mécanismes de la vie avance, le rôle des composés de coordination devient de plus en plus évident. Par conséquent, le champ hybride de la ***chimie bioinorganique*** se développe rapidement.

Ce qu'on doit souligner ici est surtout l'importance des composés complexes pour la construction des *modèles* des mécanismes biologiques, parce que, dans la chimie bioinorganique, le but primordial n'est pas tellement d'enrichir la nature, mais plutôt de la comprendre.

C'est bien connu que, généralement, un bon modèle d'un composé biologique doit reproduire l'activité de la position biologiquement active et au moins de s'approcher de reproduire les unités structurales biologiques; et, à cet égard, il devient nécessaire de focaliser sur des systèmes simples, respectivement de synthétiser des composés de coordination dans le respect de ces conditions, d'étudier leur activité, d'évaluer les différences.

## Historique

Il est difficile à préciser exactement le moment de la découverte de la première combinaison complexe, mais probablement *le bleu de Prusse*, $\mathbf{KCN \cdot Fe(CN)_2 \cdot Fe(CN)_3}$, obtenu par Diesbach, à Berlin, au début du dixhuitième siècle, a été parmi les premières; très fréquemment citée est également la découverte du *chlorure de l'héxamine de cobalt (III)*, $\mathbf{CoCl_3 \cdot 6NH_3}$, par Tassaert (1798); par analogie avec les sels hydratés, les combinaisons de ce type ont été denommées *ammoniacaux*.

Les recherches ont été continuées dans la période 1803 – 1862 par Thénard, Proust, Rammelsberg, Reist, Hofmman et Boedecker. C'est Fremy qui a classifié et a dénommé les combinaisons complexes à partir de leurs couleurs, ainsi:

- *lutéosels* (jaunes)
- *praséosels* (vertes)
- *roséosels* (rouges)
- *pourpresels* (violets)

En 1869 Blomstrand fait des tentatives d'expliquer la structure des combinaisons complexes en proposant pour les amines du cobalt (II) et platine (II) une structure en chaînes, plane, linéaire.

Des recherches fondamentales et classiques dans la chimie de coordination ont été faites par le chimiste danois *S.M.Jörgensen* (1875 – 1914) et par le suisse *Alfred Werner* (1866 – 1919). D'ailleurs, la théorie de Werner est à la base des modèles et des théories modernes s'occupant de la nature des liaisons dans les complexes métalliques.

> Notons qu'en 1893, lorsque Alfred Werner a formulé sa théorie, l'électron, le fondament de tous les modèles modernes de la liaison chimique, n'était pas encore connu et que, à l'époque, l'acception actuelle sur les notions de *valence* et de *structrure* n'étaient pas accessibles. Ainsi que Werner et Jörgensen ont préparé des milliers de telles combinaisons, en essayant de trouver des régularités et des relations en mesure d'établir une correspondance entre les propriétés de ces composés et leur structure. Par suite, c'est Werner qui propose le concept de *ion métallique central entouré de ligands* pour définir un **composé de coordination** et qui déduit théoriquement les *structures géométriques* pour plusieurs d'eux, en fondant ses déductions structurales sur l'étude du phénomène d'*isomérie*.

En 1913 Werner a reçu le Pris Nobel en chimie. Les théories de Werner sur les composés de coordination seront détaillées dans ce qui suit.

Evidemment, sa théorie a un caractère plutôt intuitive et représente seulement une première étape dans le processus de clarification de la nature et de la structure des combinaisons de coordination.

Dans ce qui suit seront présentés, dans une manière très condensée (étant donné que le sujet sera détaillé dans les chapitres suivants), quelques aspects concernant la nature des liaisons dans les complexes métalliques, suivant l'évolution historique des modèles s'en occupant:

- ***Werner*** suppose que les métaux ont deux types de valence: la *valence primaire, ionique, non-dirigée*, pouvant être satisfaite seulement par des ions négatifs (dans des sels simples, par exemple, tel $CrCl_3$) et la *valence secondaire, dirigée*, responsable, par exemple, pour l'addition du $NH_3$ avec la formation d'un composé dont la formule $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ correspond en fait à une répartition des particules entre une *sphère intérieure*, formée avec la contribution de la valence secondaire du $Cr^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ et une *sphère extérieure*, dans la formation de laquelle est impliquée la valence primaire du $Cr^{3+}$, donc $[Cr(NH_3)_6]^{3+}3Cl^-$.

- En 1927 ***Sidwick*** propose un modèle basé sur la formation des *liaisons covalentes du type donneur-accepteur* (liaisons *datives*) entre l'atome (l'ion) central (*acide de Lewis*) et les ligands (*bases de Lewis*), ce qui permet de porter le *nombre total d'électrons* de l'atome central à celui du *gaz noble* situé dans la même période, stabilisant ainsi le complexe (***règle du nombre atomique effectif***, qui soufre de nombreuses exceptions, étant fiable, en fait, seulement pour les composés organo-métalliques).

- Ultérieurement ***Pauling*** applique aux complexes la ***règle de l'électroneutralité***, considérant que le caractère ionique partiel de la liaison covalente entre des atomes d'électronégativités différentes permet de ramener leurs charges à des valeurs faibles.

- ***Le modèle du champ cristallin***, supposant (contairement à l'évidence expérimentale) les *liaisons métal - ligand* comme *ioniques*, assimile les *ligands* à des *charges poctuelles* disposées sur les axes de référence du métal, la *séparation énergétique* des orbitales moléculaires étant le résultat des *relations spatiales entre les orbitales de valence du métal et les ligands*.

- ***Le modèle des orbitales moléculaires*** (délocalisées) appliqué aux complexes consiste à *sélectionner des orbitales atomiques du métal d'énergie convenable* et de les *combiner* à des *groupements d'orbitales des ligands* de *même symétrie* pour obtenir des *orbitales moléculaires liantes, antiliantes* et éventuellement *non liantes*, susceptibles d'accueillir des électrons.

La variété même de ces modèles, la diversité des points de vue adoptés confirme la complexité de la liaison dans les composés de coordination, jusifiant le nom de **complexes** donné à ces composés. D'ailleurs, comme on verra dans ce qui suit, ces modèles sont encore plus nombreux, mais chacun d'eux n'éclaire que partiellement la nature de la liaison et les propriétés des composés de coordination.

## Classification des composés de coordination

Le grand nombre des combinaisons de coordination et la large variété de leurs structures rend leur classification rigureuse ou sistématique très difficile. De plus, une certaine combinaison peut parfois appartenir simultanément aux plusieures classes structurales.

- En première approximation, tenant compte du *nombre des centres métalliques*, les combinaisons de coordination sont classifiées en:
  - mononucléaires;
  - polynucléaires.
- Suivant le critère de *la charge électrique de l'entité complexe* on peut distinguer les catégories suivantes:
  - complexes **anioniques** ($[Co(CN)_6]^{3-}$);
  - complexes **cationiques** ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$);
  - complexes **non-électrolitiques** ($[Co(NO_3)_3(NH_3)_3]$).

D'autres classifications ont comme critère:

- *le nombre (l'indice) de coordination (la coordinence)*, ou bien
- *l'état d'oxydation de l'atome central.*

- Tenant compte de *la nature* (identique ou non) *des ligands*, les combinaisons complexes peuvent être considérées:
  - **homoleptiques** (ex. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$);
  - **hétéroleptiques** (ex. $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]Cl$).

- Une image plus générale, contenant certains des types stucturaux les plus importants de combinaisons complexes est présentée dans le schéma suivant (figure I.1):

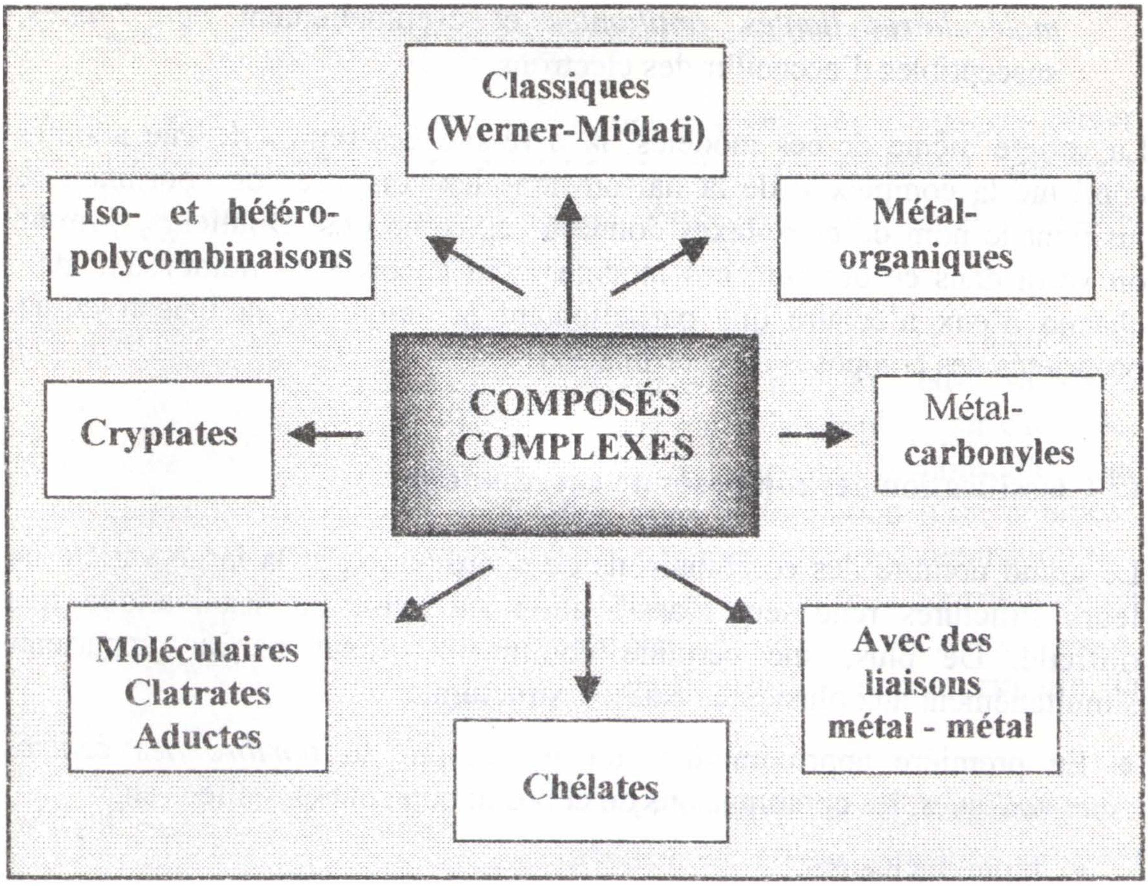

Classiques (Werner-Miolati)
Iso- et hétéro-polycombinaisons
Métal-organiques
Cryptates
COMPOSÉS COMPLEXES
Métal-carbonyles
Moléculaires Clatrates Aductes
Chélates
Avec des liaisons métal - métal

*Figure I.1*. Quelques types de composés de coordination.

- **Les complexes classiques, Werner – Miolati**, mono– ou poly–nucléaires, homo- ou hétéroleptiques, anionques, cationiques ou neutres sont très nombreux. Les indices de coordination caractéristiques rangent entre 2 et 8, les plus fréquents étant les complexes hexa-, tétra-, et di-coordinés. Les ligands les plus fréquents pour cette classe de complexes sont inorganiques (anions halogénure, $CN^-$, $SCN^-$, $NO_2^-$, $N_3^-$, $H_2O$, $NH_3$, CO, NO) ou organiques (pyridine, monoamines, acides monocarboxyliques). Leur importance est surtout historique et théorique.

- **Les chélates métalliques** représentent une classe spéciale de composés complexes, contenant des ligands cycliques, bi– ou poly– dentates (bases Schiff, polyamines linéaires ou cycliques, polyéthers macrocycliques etc.).

- **Les complexes contenant des liaisons métal – métal** , par exemple les acétates binucléaires ($M_2(CH_3COO)_4L_2$) ou $K_2[Re_2Cl_8]$ qui représente l'un des exemples les plus connus pour l'existance des liaisons quadruples métal – métal.

- **Les clusters** sont des combinaisons où plusieurs atomes, dans des certains cas métalliques, liés par des liaisons métal – métal, délimitent une cage; les composés de ce type ne contiennent pas nécessairement un "atome central" et la caractéristique principale de leur structure est que chaque atome est lié de ses voisins dans un polyèdre.

- **Les composés métal – organiques** peuvent être, par exemple, métal - olefiniques, π- alyliques et ont une large applicabilité dans la synthèse autant que dans la catalyse homogène et hétérogène.

- Les **métal – carbonyles** ont comme ligands le monoxyde de carbone; leur structure est très diverse (mononucléaire, polynucléaire, hétéronucléaire).

- **Les iso- et hétéropolyanions** résultent par la condensation et la complexation intérmoléculaire des oxoanions (métalliques, non-métalliques ou sémimétalliques) identiques ou différents.

- **Les cryptates** sont générés par des ligands macrocycliques (par exemple des éthers polycycliques), notamment avec les métaux représentatifs.

- **Les aductes** sont des composés d'inclusion, associations moléculaires ou complexes avec transfert de charge (relation du type donneur – accepteur).

En conclusion:

Le domaine de la chimie des composés de coordination est très vaste; de plus, une premiere tentative de répartir ces composés entre des différentes catégories structurales rend la complexité de ce domaine plus que évidente.

Ce matériel étant une introduction dans l'étude des composés de coordination, les discussions concernant la nature de la liaison et certaines propriétés des composés de coordination auront comme sujet surtout des complexes "classiques" (du type Werner-Miolatti).

# III.

# LIGANDS

Les ligands sont des ***anions*** (ou des ***molécules***) qui possèdent au moins un atome ayant une ***paire d'électrons donneurs*** par lesquels ils peuvent se lier à l'ion métallique (***accepteur*** d'électrons).

Les **éléments** qui peuvent accomplir le rôle ***d'atomes donneurs*** appartiennent aux groupes **14 – 17**:

| Groupe **14** | Groupe **15** | Groupe **16** | Groupe **17** |
|---|---|---|---|
| **C** | **N** | **O** | **F** |
| **Si** | **P** | **S** | **Cl** |
| **Ge** | **As** | **Se** | **Br** |
| **Sn** | **Sb** | **Te** | **I** |

La **classification** des ligands peut suivre:

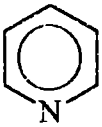
- leur *nature chimique* (ligands inorganiques ou organiques);
- le *nombre d'atomes donneurs* (ligands monodentates ou polydentates).

## Ligands monodentates

Les ligands monodentates se lient à l'ion métallique par *une seule paire d'électrons*. On peut les classifier ainsi:

| Type de ligands | Exemples |
|---|---|
| Anions monoatomiques | $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $H^-$; |
| Anions polyatomiques | $CN^-$, $SCN^-$, $N_3^-$, $NO_3^-$, $HO^-$, $NH_2^-$, $CH_3COO^-$, $CH_3CH_2COO^-$ etc. |
| Molécules | $H_2O$, $NH_3$, $N_2H_4$, CO, NO, $PF_3$, $R_3P$, $R_2PH$, $PRH_2$, $AsR_3$, $C_6H_5N$, $O{=}C(NH_2)_2$, $S{=}C(NH_2)_2$, $NR_3$, $NHR_2$, $NH_2R$ etc. |

*Tableau II.1.* Quelques ligands monodentates représentatifs et les complexes qu'ils forment.

| Ligands monodentates | Atomes donneurs | Exemples |
|---|---|---|
| $O^{2-}$ | **O** | $[MnO_4]^-$ |
| Halogénure,<br>$F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ | **F, Cl, Br, I** | $[NiCl_4]^{2-}$<br>$[CrF_6]^{3-}$ |
| $H^-$ | **H** | $[ReH_9]^{2-}$ |
| $NCS^-$ | **N ou S** | $[Cr(NH_3)_5(\mathit{N}CS)]^{2+}$ |
| $RS^-$ | **S** | $[Fe(SPh)_4]^-$ |
| $CN^-$ | **C** | $[Fe(CN)_6]^{3-}$ |
| CO | **C** | $[Mn(CO)_5]^-$ |
| $HO^-$ | **O** | $[Zn(OH)_4]^{2-}$ |
| $H_2O$ | **O** | $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ |
| $NH_3$ | **N** | $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ |
| $PR_3$ (phosphines) | **P** | $[Pt(PMe_3)_4]$ |
|  N pyridine (py) | **N** | $[Ag(py)_4]^+$ |
| RCN | **N** | $[Ru(NH_3)_5(NCMe)]^{2+}$ |
| $(CH_3)_2S$ | **S** | $[Pt\{(CH_3)_2S\}_2Cl_2]$ |

Un *cas particulier* est représenté par les groupements $NO_2^-$ et $SCN^-$; en fonctionant comme des ligands monodentates, ils peuvent se lier à l'ion métallique par deux types d'atomes différents (**N** ou **O** pour $NO_2^-$, respectivement **N** ou **S** pour $SCN^-$); ils sont donc des ***ligands monodentates à double fonction (ambidentates)*** et les combinaisons complexes correspondantes sont des ***isomères de liaison***, leurs dénominations étant différentes. Ainsi:

- ✓ les composés **M – *N*O₂** s'appellent *nitrocomplexes* et les combinaisons **M – *O*NO** sont des *nitritocomplexes*;
- ✓ les combinaisons **M – *S*CN** sont des *thiocyanates*, pendant que les complexes **M - *N*CS** sont appelés *isothiocyanates*.

## Ligands polydentates

Étant des ligands qui possèdent *deux ou plusieurs atomes* pouvant agir *simultanément* comme ***donneurs***, ils peuvent être classifiés comme ce suit:

- ***Ligands bidentates*** (ayant deux atomes donneurs).

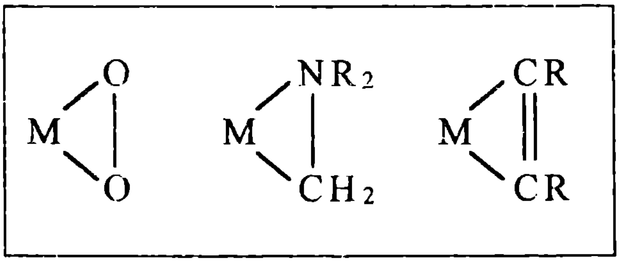
Ils peuvent être: - inorganiques ($CO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $O_2^{2-}$, $NO_3^-$ , $NO_2^-$);
- organiques (tableau II.2):

*Tableau II.2*. Ligands bidentates organiques:

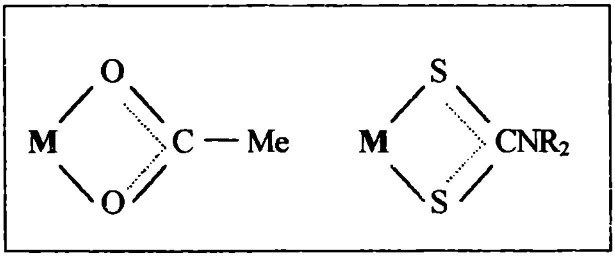
| | |
|---|---|
| Acides organiques | Mono et dicarboxyliques<br>Hydroxyacides<br>Acides phénoliques<br>Aminoacides |
| α -dioxymes | |
| β - dicétones | |
| Diamines organiques | |
| Dérivés de l'hydrazine | Hydrazides<br>Démicarbasones<br>Thiodémicarbasones<br>Sélénodémicarbasones |
| Tropolones | |
| Ligands hétérocycliques avec atome donneur de nitrogène | |

Les ligans bidentates peuvent être classifiés également suivant le *nombre d'atomes du cycle qu'ils forment avec l'ion métallique*; ainsi, on a:

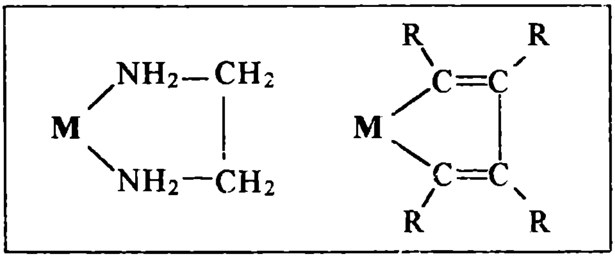
- cycles formés de trois atomes:



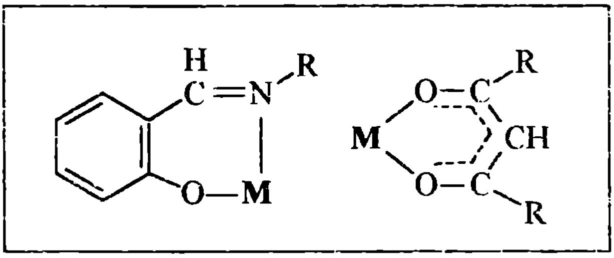
- cycles formés de quatre atomes:


M
O
O
C — Me
M
S
S
CNR₂

- cycles de cinq atomes:


M
NH₂—CH₂
NH₂—CH₂
M
R
R
C=C
C=C
R
R

- cycles de six atomes:


H
C=N
R
O—M
M
O—C
R
CH
O—C
R

Les hétérocycles présentés en haut sont appelés des cycles ***chélates*** et les espèces complexes respectives sont appelées ***chélates***. Les cycles les plus stables sont ceux formés de *cinq* ou *six* atomes.

Les exemples classiques de ligands chélates bidentates sont les suivants:

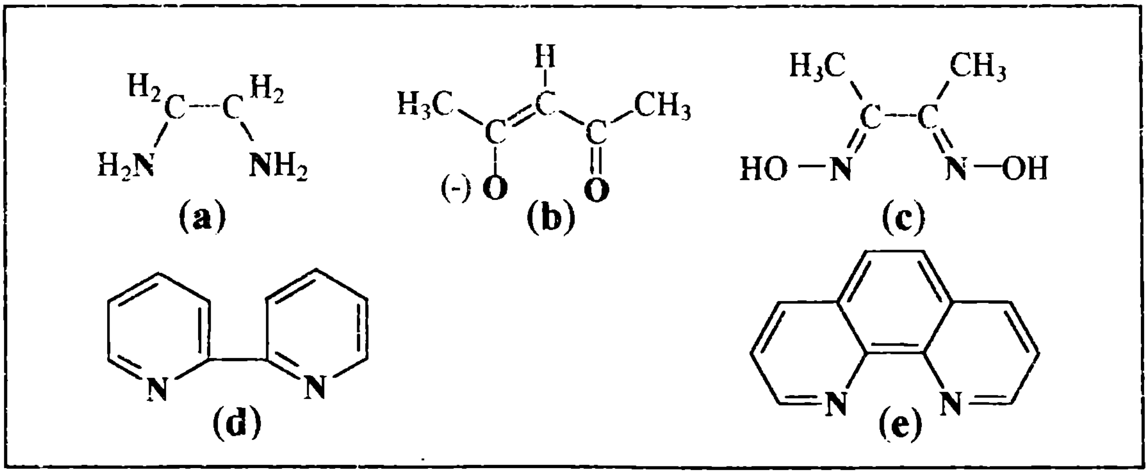
(**a**): éthylènediamine (**en**);

(**b**): acétylacétonate (**acac**);

(**c**): diméthyleglyoxime (**DMG**);

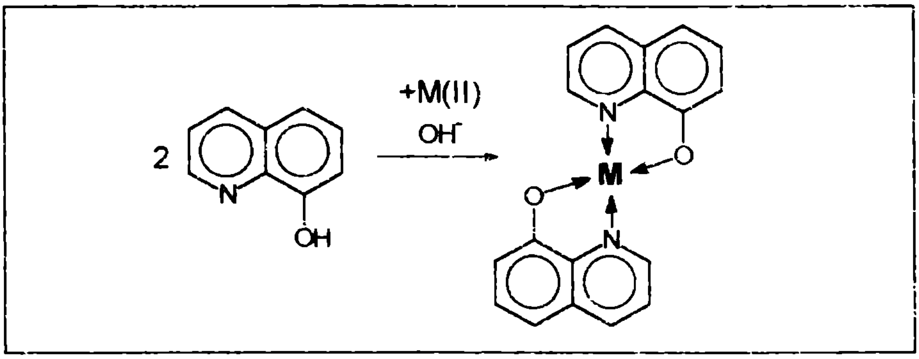
(**d**): 2,2'-bipyridile (2,2'- **bipy**);

(**e**): 1,10-phénantroline (1,10 – **phen**).

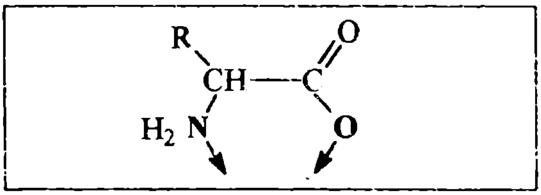

H₂C—CH₂
H₂N
NH₂
(a)
H
H₃C
C
C
C
CH₃
(-) O
O
(b)
H₃C
CH₃
C—C
HO—N
N—OH
(c)
N
N
(d)
N
N
(e)

D'autres ligands bidentates sont présentés dans ce qui suit:

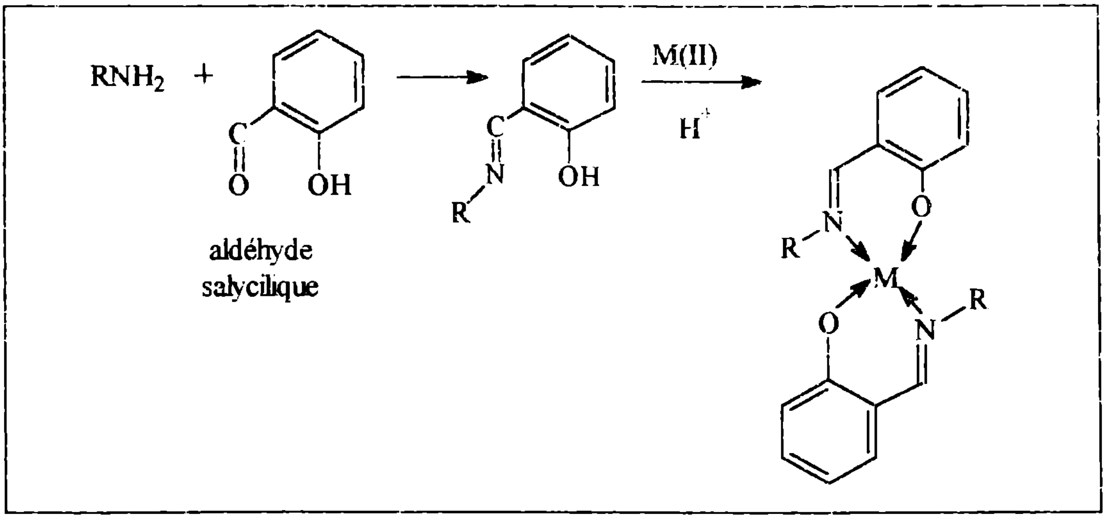
- *8-hydroxiquinoléine (oxyne)*; par déprotonation du groupement phénolique, en milieu basique, forme des *oxymates*:

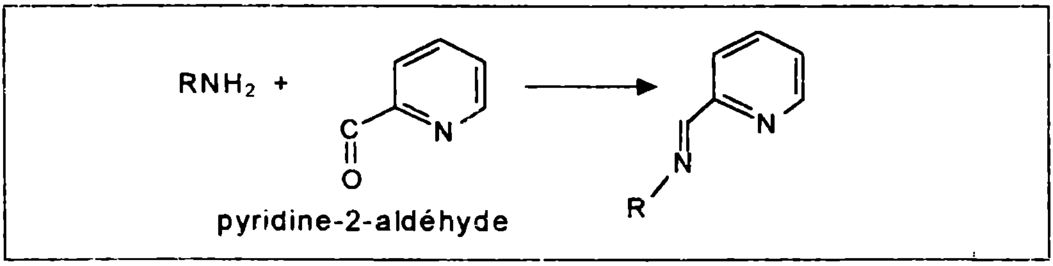


- *alchylaminoacides*, toujours déprotonés:



- *bases Schiff*, s'obtenant par condensation des amines primaires avec des aldéhydes ou des cétones, pouvant être pas seulement bidentates, mais également tri-, tétra-, penta-, et hexadentates; recouvrant des types structuraux très variés, cette catégorie de ligands peuvent coordiner les métaux par les atomes de nitrogène ou par deux (ou plusieurs) atomes différents (N, O; N, S), formant des cycles chélates de cinq ou six atomes; les bases Schiff les plus connues sont celles qui résultent à partir de l'aldéhyde salicylique ou de pyridine – 2 – aldéhyde avec les amines.

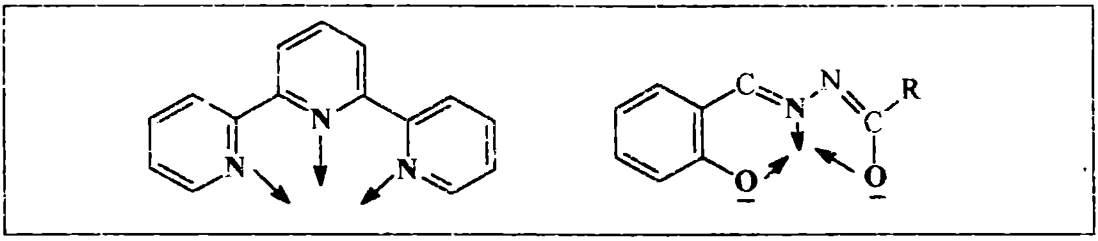



RNH2 +
C
O
N
pyridine-2-aldéhyde
N
N
R

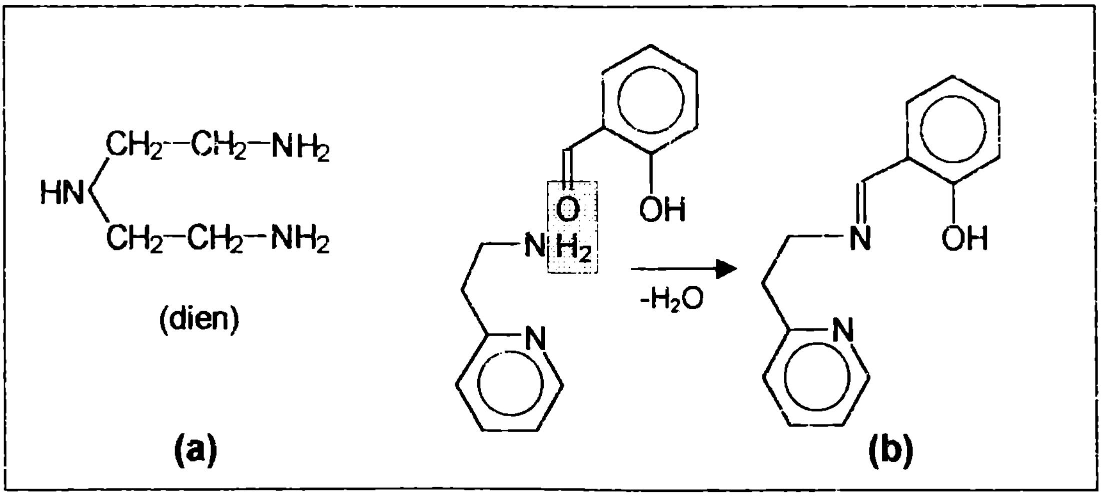
❑ ***Ligands tridentates*** (ayant trois atomes donneurs)

Certains de ces ligands présentent une stéréochimie plane, pendant que une autre catégorie de ligands tridentates sont flexibles. Voilà quelques exemples:

- ligands tridentates avec des stéréochimies *planes* :
  - ✓ le ligand plane symétrique 2,6-bis-(α-pyridyle)–pyridine (terpydine), résulté par la condensation de trois molécules (planes) de pyridine;
  - ✓ des ligands où la stéréochimie plane est déterminée par la conjugaison π:


N
N
N
C
N
N
R
C
O
O

- ligands tridentates *flexibles*, comme sont, par exemple, la diéthylènetriamine (**a**) ou la base résultée par la condensation de 2-amine - éthylepyridine avec l'aldéhyde salicylique (**b**):


CH2–CH2–NH2
HN
CH2–CH2–NH2
(dien)
(a)
O
OH
N H2
N
-H2O
N
OH
N
(b)

Ces ligands tridentates forment des combinaisons complexes plus stables, en raison de l'existence de deux cycles chélates.

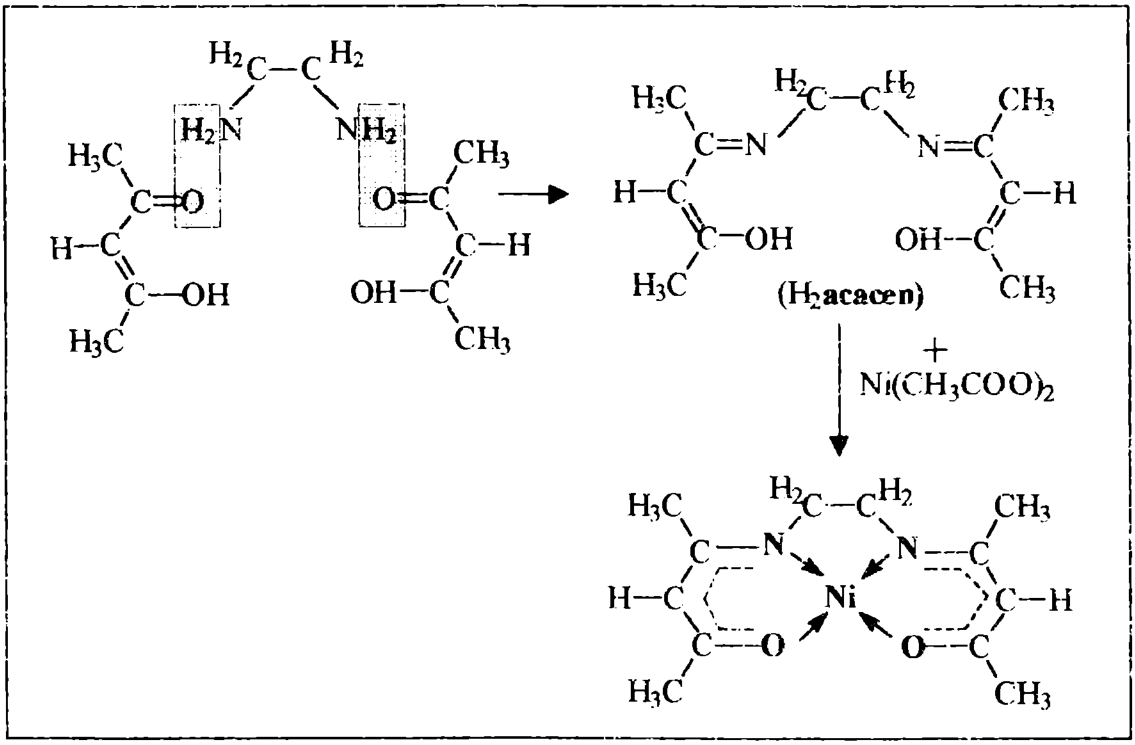
- ☐ ***Ligands tétradentates*** (ayant quatre atomes donneurs)

Cette catégorie de ligands contient les suivants types principaux:

- Des espèces formant des *chaînes ouverts*, par exemple la triéthylènetétramine:

$H_2N\,(CH_2)_2\,NH\,(CH_2)_2\,NH\,(CH_2)_2\,NH_2$ ( **trien** )

- Des *bases Schiff* dérivées de l'acétyleacétone:



Dans le cas des tels ligands:

- ✓ la déprotonation des groupements hydroxyle se fait par l'hydrolyse basique avec $Ni(CH_3COO)_2$.
- ✓ dans les complexes formés le ligand neutralise totalement la charge de l'ion métallique; se forment ***trois cycles chélates***: deux cycles contenant six atomes et un troisième contenant cinq atomes, ce qui confère au complexe une *stabilité supplémentaire*.

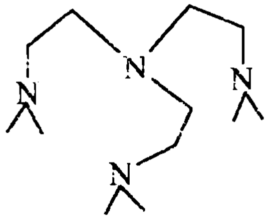
Un autre ligand tétradentate du même type (**salen**) peut être obtenu par condensation (2:1) de l'aldéhyde salicylique avec l'éthylènediamine.

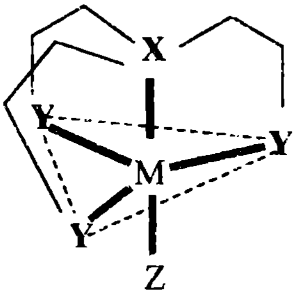
- *Ligands tripontants*, du type **$X(-Y_3)$**, où **X** = N, P, As, **Y** = $R_2N$, $R_2P$, $R_2As$, RS, RSe et les chaînes de liaison (-) sont $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$ ou *o*-phénylène, par exemple :

  ✓ $N(CH_2CH_2NH_2)_3$, trisaminoéthylène amine (**tren**)

  ✓ $N\{CH_2CH_2N(CH_3)_2\}_3$, tris (N,N- diméthylamino – éthylène) amine

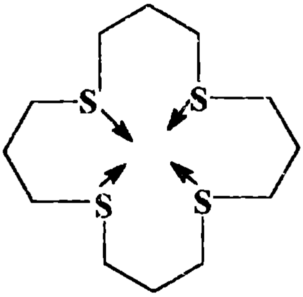
  Notons que ces ligands sont utilisés spécialement pour obtenir des complexes avec une stéréochimie de *bipyramide triangulaire*:

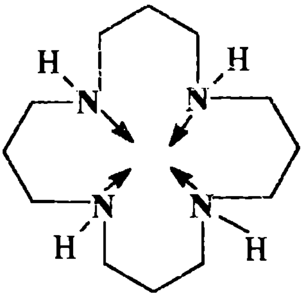




- *Ligands macrocycliques*; les ligands de cette catégorie sont obtenus par les suivants types de réactions:
  - condensation des amines primaires avec des aldéhydes ou des cétones;
  - réactions "métal – template", en présence de l'ion métallique.

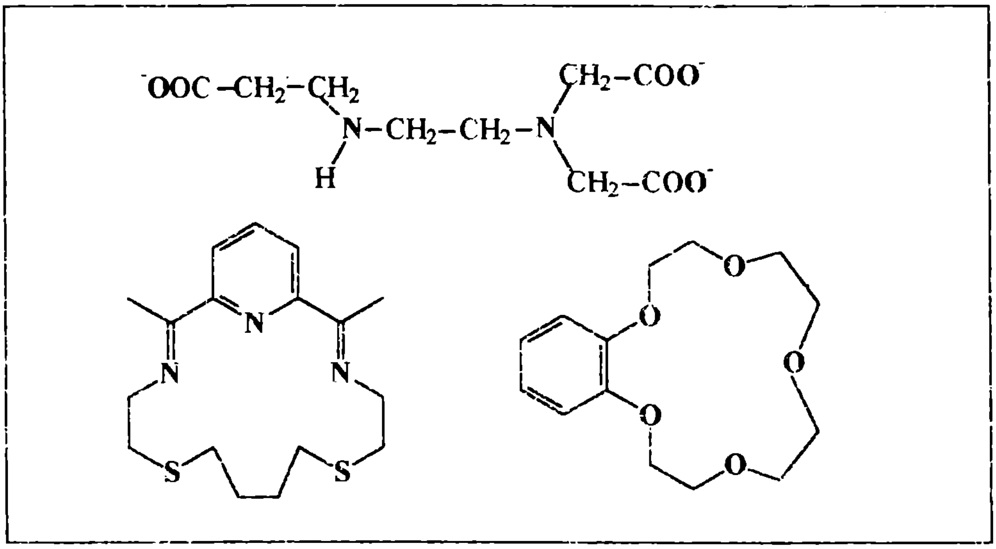
  La caractéristique principale de ces ligands est leur capacité d'assurer le *nombre de coordination le plus caractéristique de l'ion métallique*, formant *plusieurs cycles chélates* et, par conséquent, réalisant une stabilité *très marquée* des complexes correspondants par *l'effet du macrocycle.*





❑ ***Ligands pentadentates*** (ayant cinq atomes donneurs)

Les générateurs de ligands pentadentates appartiennent à la classe des *complexones* (étylènediaminetriacétate), respectivement des composés de condensation de type *bases Schiff* ou des *polyéthers macrocycliques*, par exemple:



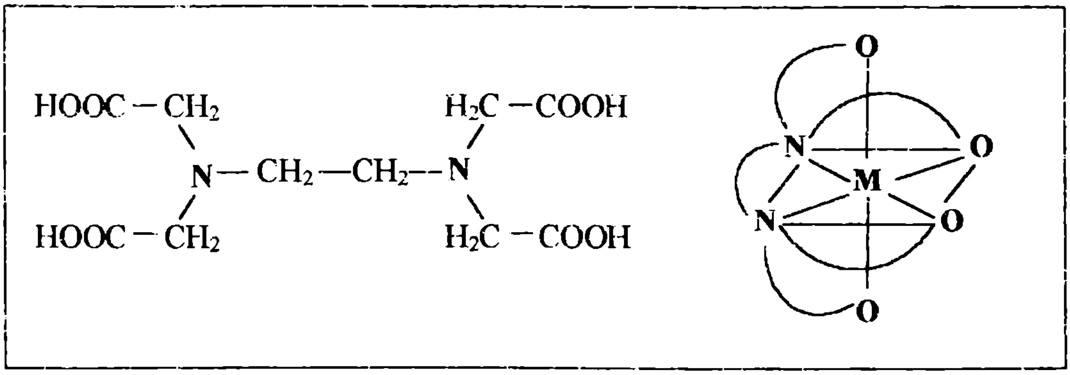
$^{-}OOC-CH_2-CH_2$
$N-CH_2-CH_2-N$
H
$CH_2-COO^{-}$
$CH_2-COO^{-}$
N
N
N
S
S
O
O
O
O
O

❑ ***Ligands hexadentates*** (avec six atomes donneurs)

Les générateurs de ligands hexadentates sont également des espèces appartenant aux catégories des *complexones*, des *bases Schiff* ou des *polyéthers macrocycliques*.

- Parmi les *complexones*, le plus important est *l'acide éthylènediaminetétraacétique* (*le complexone II* ou *trylon B* ), $\mathbf{H_4EDTA}$, qui forme des complexes très stables:

  Avec des ions des métaux divalents le ligand $\mathbf{EDTA^{4-}}$ forme le type de complexes présenté ci-dessous:



$HOOC-CH_2$
$HOOC-CH_2$
$N-CH_2-CH_2-N$
$H_2C-COOH$
$H_2C-COOH$
O
N
O
M
N
O
O

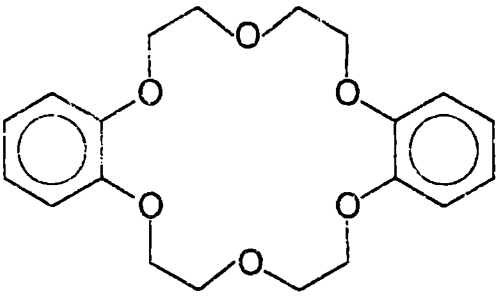
- Les *éthers couronne* (polyéthers macrocycliques de taille variable) et les *cryptates* (espèces bicycliques enfermant l'ion métallique dans une *cage*) sont des ligands hexadentates également importants.

  Ces ligands sont des composés cycliques ou polycycliques qui peuvent complexer les ions des métaux *alcalins* et *alcalino - terreux*.

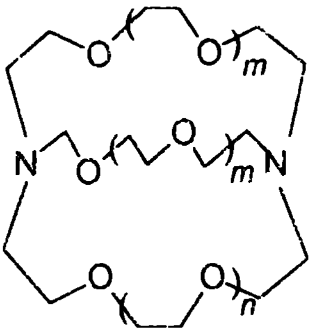
  La compatibilité des tailles de l'ion métallique et des positions coordinatives des ligands est très importante dans la synthèse des combinaisons complexes.

  Par conséquent, les ligands de ce type se caractérisent par une *sélectivité* marquée.

  Voilà quelques exemples:



dibenzène –18-couronne

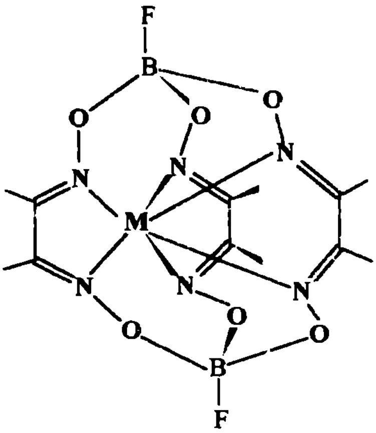


cryptand

Observons que dans la stéréochimie inorganique *le nombre (l'indice) de coordination* égal à ***huit*** est très rarement rencontré; un exemple illustratif pour cette coordinence est ***la stéroéchimie cubique*** (CsI et $CaF_2$ ). Dans la chimie coordinative, la première structure cubique a été obtenue en 1992, dans le cas du complexe du manganèse (II) avec un ligand du type *cryptate 2,2,2* ($m$ =2, $n$ = 2).

Un autre type de ligands multicycliques est représenté par les ***ligands à encager***, qui s'obtiennent en présence de l'ion métallique; une fois l'ion métallique retenu par le ligand, il peut être ensuite oxydé ou réduit, sans que le ligand soit affecté.

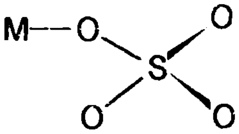
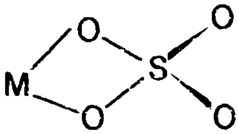
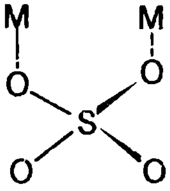
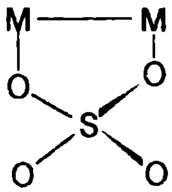
Notons que un grand nombre de composés naturels, extrêmement importants pour les processus biochimiques (par exemple la chlorophyle, l'hémoglobine, la vitamine $B_{12}$) sont des combinaisons complexes avec des ligands macrocycliques.



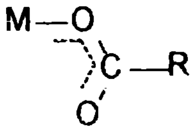
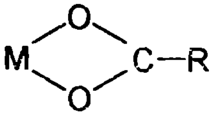
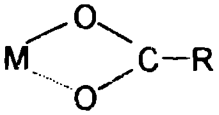
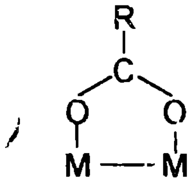
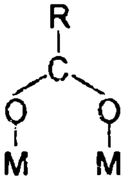
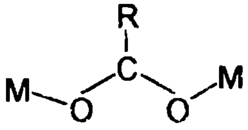
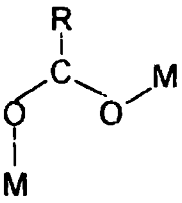
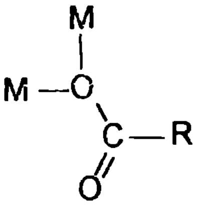
🗗 Un autre aspect important à signaler est le fait que certains ligands peuvent adopter des *manières différentes de coordination*, les facteurs décisifs pour une manière donnée étant la nature de l'ion métallique et celle des autres ligands éventuellement présents.

Deux exemples significatifs sont les suivants:

- L'anion sulfate, $SO_4^{2-}$:

| Rôle de l'anion $SO_4^{2-}$ dans les complexes | Manière de coordination |
|---|---|
| libre (non-coordiné) | |
| ligand monodentate |  |
| ligand bidentate |  |
| ligand bidentate pontant |   |

- **Les ions** R-$COO^-$:

| Rôle des ions **R-$COO^-$** | Manière de coordination |
|---|---|
| ionique, non-coordiné | - |
| ligand monodentate |  |
| ligand bidentate | <br> |
| ligand bidentate pontant | <br>syn-syn<br><br>syn-syn<br><br>anti-anti<br><br>anti-syn |
| ligand monodentate pontant |  |

En conclusion:

Les ***ligands*** sont des *porteurs d'informations structurales* que les ***centres métalliques*** utilisent (ou non), suivant leurs *préférences stéréochimiques*; autrement dit, c'est plutôt le centre métallique (que les ligands) celui qui décide sur la formation et la stéréochimie d'un complexe, mais, c'est également vrai que les ligands peuvent être ***"programmés"*** pour accomplir un certain rôle.

# III.

# GÉOMÉTRIES ET COORDINENCES DES COMPOSÉS COMPLEXES

La notion de **géométrie** des composés complexes est associée à ***l'arrangement des ligands autour du centre métallique.***

Même dans l'acception *idéalisée*, en assimilant ces arrangements à des *polyèdres régulièrs*, la gamme des géométries possibles est très variée. Les exemples suivants sont suffisamment significatifs:

- les complexes de l'argent sont souvent *linéaires*;
- le béryllium forme toujours des complexes *tétraédriques*;
- le carbonyle $Fe(CO)_5$ a une géométrie de *bipyramide triangulaire*, celle d'un autre composé métal-organique du fer, $[(C_5H_5)_2Fe]$, (ferrocène,) est *antiprisme pentagonale*, pendant qu'un halogèno-complexe du même métal correspond à une *antiprisme carrée*;
- le nickel forme également des complexes avec des géométries très diverses, par exemple *octaédrique, tétraédrique, plane-carrée*;
- les complexes du cobalt (III) sont (presque) toujours *octaédriques*.

En réalité, l'irrégularité de ces arrangements, qui, pour les composés de coordination des métaux de transition est plutôt une règle qu'une exception (même dans le cas des complexes ayant six ligands identiques) rend leur nombre pratiquement infini.

Les *polyèdres idéalisés* associés aux géométries des combinaisons complexes sont en relation directe avec leurs **nombres** (ou **indices**) **de coordination** (*le nombre des groupements susceptibles d'entourer régulièrement le centre métallique*, appelé également **coordinence**), dont les valeurs rangent entre 2 et 12 ( les plus fréquentes étant 4 et 6). A chaque valeur des nombres de coordination correspondent au moins deux géométries de coordination.

Ces relations sont présentées dans le tableau III.1 et, dans ce qui sui, seront detaillées certaines particularités des géométries associées aux différentes valeurs des nombres de coordination.

*Tableau III.1.* Géométries de coordination et symboles recommandés par l'**UICPA** de certains polyèdres de coordination:

| Nombres de coordination | Géométries de coordination correspondantes (symboles stéréochimiques de certains polyèdres de coordination idéalisés) |
|---|---|
| **1** | linéaire (L-1) |
| **2** | linéaire (L-2)<br>angulaire (A-2) |
| **3** | triangulaire (plane) (TP-3)<br>pyramide triangulaire (TPY-3) |
| **4** | tétraédrique (T-4)<br>plane – carrée (SP-4)<br>pyramide triangulaire (TPY-4) |
| **5** | bipyramide triangulaire (TB-5)<br>pyramide carrée (SPY-5) |
| **6** | octaédrique (OC-6)<br>pyramide pentagonale (PPY-6)<br>prisme triangulaire (TP-6) |
| **7** | bipyramide pentagonale (PB-7)<br>octaèdre monopyramidée (OCS-7)<br>prisme triangulaire monopyramidée (TPS-7) |
| **8** | cubique (CU-8)<br>dodécaédrique (DO-8)<br>antiprisme carrée (SA-8) |
| **9** | antiprisme tétragonale monopyramydée (SAS-9)<br>prisme trigonale tripyramidée |
| **10** | antiprisme pentagonale (PA-10)<br>antiprisme tétragonale bipyramydée<br>octaèdre tétrapyramydé |
| **12** | icosaédrique (I-12) |

Dans ce qui suit seront examinées les particularités les plus importantes des composés complexes caractérisés par ces nombres de coordination et certains exemples suggéstifs pour chacun de ces cas.

## *Coordinence 1*

C'est une valeur de la coordinence extrêmement rare, étant rencontrée seulement dans un nombre réduit de composés organo-métalliques, où elle est imposée par les ligands, très volumineux.

## *Coordinence 2*

Les complexes ayant la valeur *2* du nombre de coordination sont plutôt rares. En ce qui concerne les deux géométries mentionnées dans le tableau III.1, celle linéaire est adoptée généralement dans le cas des ligands identiques.

- Cette valeur de la coordinence est rencontrée (à côté d'autres) pour les composés des cations M(I) des métaux du groupe **11** (Cu(I), Ag(I), Au(I) mais également pour des complexes du mercure (groupe **12**) au degré d'oxydation égal à deux, Hg(II).

| Complexes | Centres métalliques (**M**) |
|---|---|
| $[M(NH_3)_2]^+X^-$ | Cu(I), Ag(I), Au(I) |
| $[M(CN)_2]^-$ | Ag(I), Au(I), Hg(II) |
| $[MCl_2]^-$ | Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II) |

- Un cas intéressant, tout à fait non-conventionnel, est celui des *complexes de l'argent (I) avec des ligands bidentates*:
  - bien que, généralement, les complexes d'un métal quelconque avec l'éthylènediamine sont beaucoup plus stables que ceux avec l'ammoniaque (étant donnée la formation des cycles chélates dans le premier cas), c'est l'inverse pour les complexes de l'argent monovalent: $[Ag(NH_3)_2]^+$ est plus stable que $[Ag(en)]^+$; la raison est l'opposition entre la préférence marquée de $Ag^+$ pour la formation des complexes ayant la coordinence *2* associée à la géométrie *linéaire* et la structure du ligand bidentate éthylènediamine (quatre atomes de squelette ayant l'hybridation $sp^3$, générant un cycle chélate de *cinq* atomes), qui conduit nécessairement à une géométrie *angulaire* des deux liaisons centre métallique – atomes donneurs du ligand;

- en s'opposant à la tendance générale, selon laquelle les cycles de cinq atomes sont les plus stables, $Ag^+$ peut former des complexes chélates ayant la coordinence *2* plus stables que celui avec l'éthylènediamine lorsque les ligands bidentates respectifs ferment, avec le centre métallique, des *cycles plus larges*, de *six*, *sept* ou même *huit* membres; la largeur des cycles chélates permet la diminution de la tension des liaisons $Ag^+$ - atomes donneurs, c'est-à-dire, leur *rapprochement de la géométrie linéaire.*

◆ Ce nombre de coordination peut être **imposé** à des centres métalliques auxquels il n'est pas du tout caractéristique, lorsque les *ligands, volumineux*, empêchent une coordinence plus élevée.

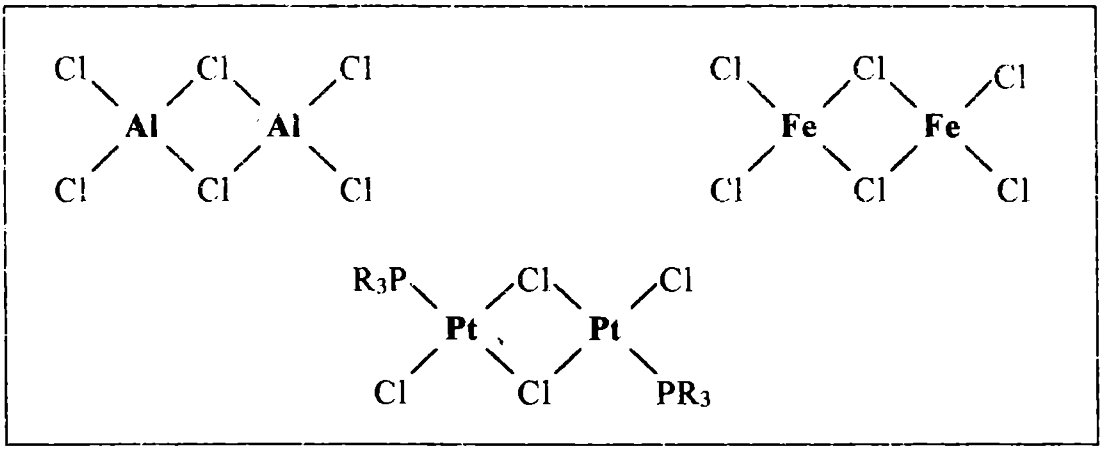
## Coordinence 3

La fréquence de cette coordinence est également faible dans la chimie inorganique.

Aucun ion métallique ne manifeste une vraie préférence pour cette valeur du nombre de coordination, même pour les composés dits "simples" des métaux à l'état solide, où, la notion de "coordinence" peut être également appliquée; la situation est pareille dans les composés complexes.

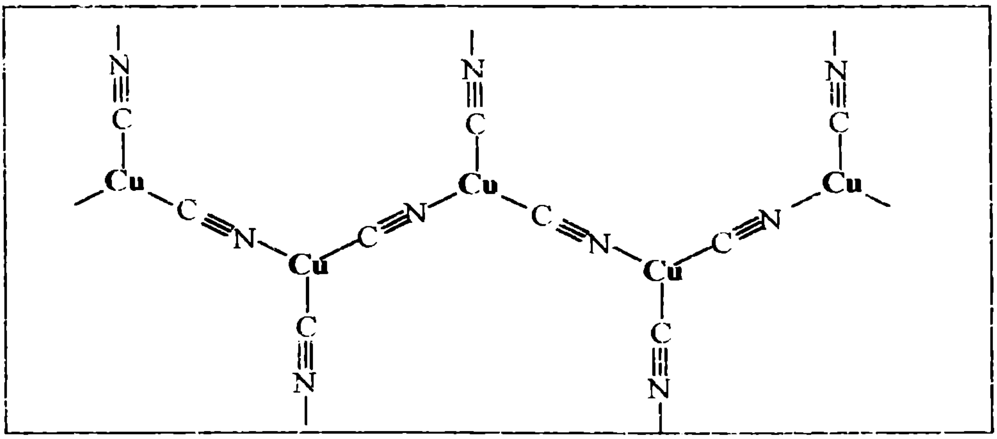
◆ Ainsi, presque tous les composés (complexes ou "simples", à l'état solide) ayant la stœchiométrie $MX_3$ ont des structures dont la distribution des ligands détermine une coordinence plus élevée.

- Par exemple, des composés comme sont $AlCl_3$, $FeCl_3$, $[PtCl_2PR_3]$ ont, en réalité, des *structures dinucléaires*, où deux des ligands **L** de chaque unité structurale $ML_3$ fonctionnent comme *pont* entre deux centres métalliques M voisins, ce qui porte la valeur réele de la coordinence à plus de trois:



◆ Toutefois, on connait certains exemples de la présence de ce nombre de coordination, notamment associé aux *centres métalliques* dans un *degré d'oxydation bas* et entourés de *ligands de grande taille*, ou *imposé* par les restrictrions d'*empilement* de l'*état solide*.

- Par exemple, la structure du complexe $[Cu^I(CN)_2]^-$ représente un autre argument direct en faveur du principe qu'on doit pas formuler des conclusions théoriques concernant les valeurs des nombres de coordination et leurs géométries à partir des rapports stœchiométriques M:L; dans ce cas particulier, un tel rapport de *1:2* est associé à une coordinence égale à *3* (réalisée par l'intermédiaire d'un *pont* $CN^-$), l'environement du'un centre métllique étant *triangulaire*.
Observons ici un autre aspect intéressant: par différence au complexe $[Cu^I(CN)_2]^-$, ayant la structure ci-dessus, l'éspece $[Cu^I(CN)_3]^{2-}$ présente une coordinence égale à *4* !

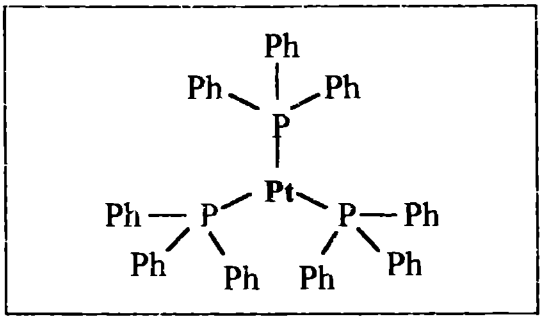


- D'autres exemples de complexes ayant la coordinence égale à *3* et le polyèdre de coordination *triangle équilatéral* sont:
  - ✓ $[HgI_3]^-$
  - ✓ $[Pt^0\{P(C_6H_5)_3\}_3]$
  - ✓ $[Cu\{S\text{-}P(CH_3)_3\}]$
  - ✓ $[Cu\{SC(NH_2)_2\}_3]^+$

  à l'état solide.

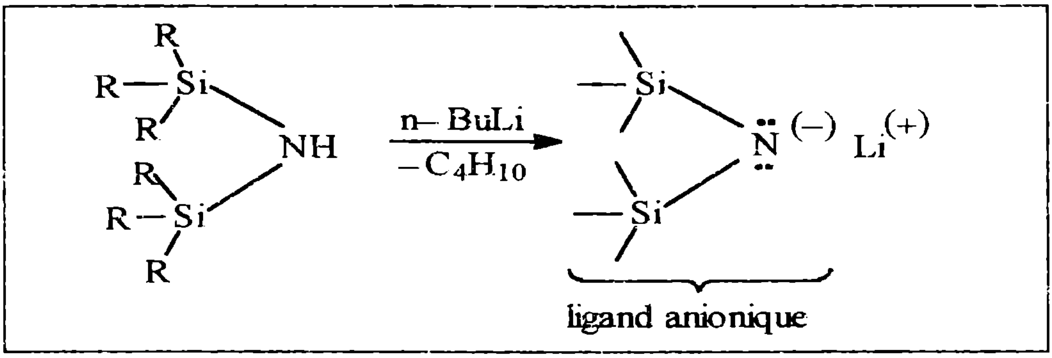
Exemple:

Géométrie du complexe $[Pt^0\{P(C_6H_5)_3\}_3]$:

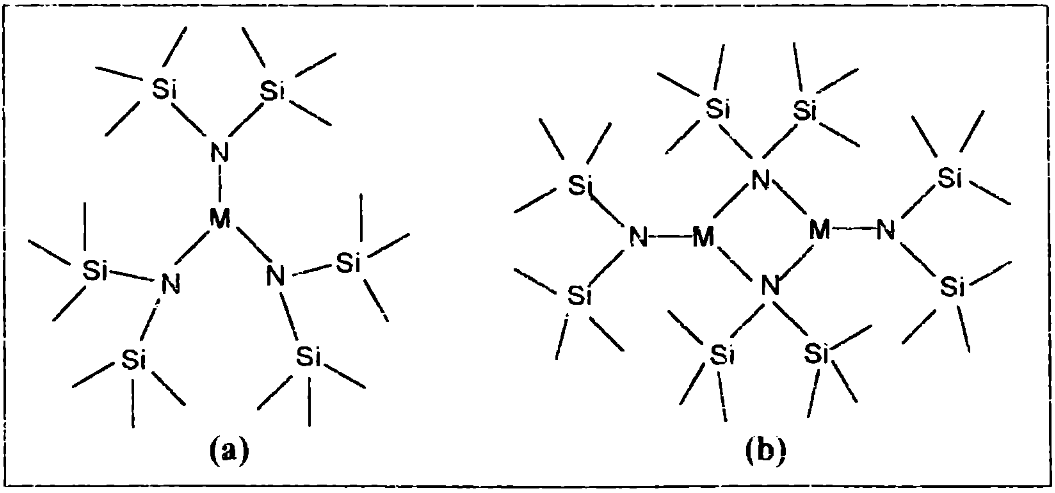


Observons que les phosphines substiuées ont la capacité de stabiliser les valeurs basses des états d'oxydation des métaux (zéro ou même des états d'oxydation négatifs).

- Un ligand du type $HN\{SiR_3\}_2$, (bis(tri(R)silyle)amine) est facilement déprotoné avec *n*-BuLi, en milieu non-aquex (par exemple THF), formant ainsi un ligand anionique, avec deux paires d'électrons centrées sur l'atome d'azote.



Les deux manières de coordination possibles pour ce ligand (compte tenu de la nature de l'ion métallique) sont monodentate (**a**) et bidentate pontant (**b**):



Ce ligand, en milieu rigureusement anhydre, donne des complexes **ML₃** (avec la géométrie toujours plane) avec des cations $M^{III}$ pour lesquels, autrement, cette coordinence est nonhabituelle, par exemple $Mn^{3+}$, $Co^{3+}$, $Cr^{3+}$ et certains *lanthanoïdes*.

Lorsque les centres métalliques sont certains cations $M^{II}$ (par exemple $Co^{2+}$) le ligand étant le même, dans une première étape c'est un complexe **ML₂** avec la coordinence *2* qui peut, théoriquement, se former.

Étant donné que, pour la majorité des centres métalliques $M^{II}$, cette coordinence n'est pas satisfaisante, elle peut s'élargir en quelque mesure par *dimérisation*, deux ligands fonctionant comme *agents de pontage*; la valeur des nombres de coordination ainsi résultés, pour chacun des ions métalliques, sera ***3***:

## *Coordinence 4*

C'est parmi les plus fréquentes, les géométries associées qui, à leur tour, sont presque exclusivement rencontrées étant celles *plane-carée* et *tétraédrique*, dont les groupes de symétrie des polyédres idéalisés (**SP-4** respectivement **T-4**) sont $\mathbf{D_{4h}}$, respectivement $\mathbf{T_d}$; les recommandations de l'*UICPA* pour leurs représenations sont les suivantes:

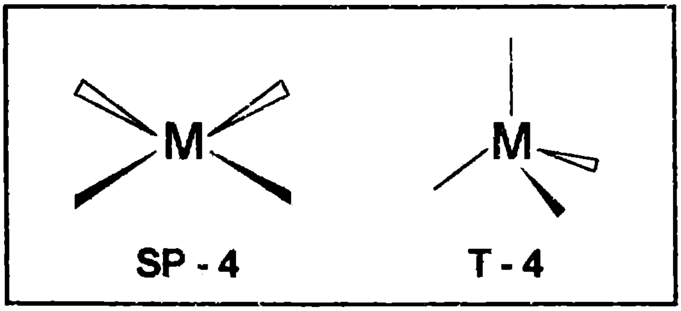


*Figure III.1.*

Symboles des polyèdres de coordination idéalisés pour les géométries plane carrée (SPY – 4) et tétraédrique (T – 4).

### ♦ La géométrie tétraédrique:

Les complexes ayant cette géométrie sont formés presque exclusivement par les *métaux représentatifs* mais certains *métaux de transition* forment également, dans des circonstances données, des complexes tétraédriques.

- Quelques exemples sont les suivants:

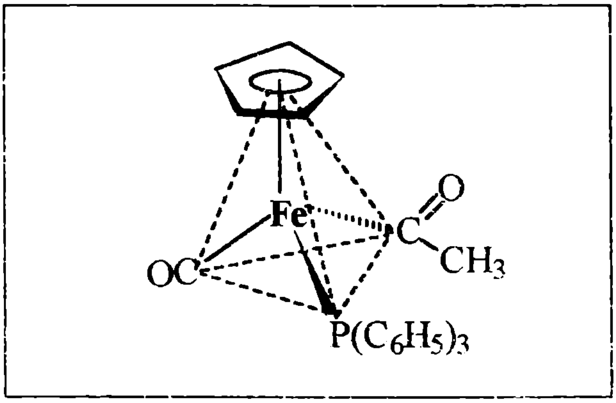
$[Li(H_2O)_4]^+$, $[BeF_4]^{2-}$, $[AlCl_4]^-$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[ReO_4]^-$, $Ni(CO)_4$, $Ni(PF_3)_4$

En ce qui concerne les ions métalliques qui, pour une coordinence égale à ***4***, préfèrent cette géométrie, ils sont, notamment:

Cu(I), Au(I),
Zn(II), Cd(II), Hg(II),
Al(III), Ga(III), In(III),
Fe(III), Co(II), Ni(0)

On observe que, dans le cas des métaux du type *d*, la géométrie tétraédrique est préférée par les ions ayant les structures électroniques $d^0$ ou $d^{10}$.

Des métaux ayant d'autres configurations électroniques $d^n$ adoptent cette géométrie notamment lorsque les circonstances ne permettent pas la réalisation d'une géométrie plane-carrée; dans ce dernier cas, la grande majorité des complexes sont des composés organo-métalliques, par exemple:



## ♦ La géométrie plane-carrée

C'est Werner, en 1893, qui, par voie intuitive, l'a premièrement assumée pour les complexes du platine (II), parce que, dans le cas de tels complexes qu'il a préparé, cette structure mettait en accord les nombres d'*isomères* expérimentalement trouvés et théoriquement prédits.

Les structures planes que Werner proposait pour les complexes $K_2[PtCl_4]$ et $K_2[PdCl_4]$ seront confirmées en 1922 à l'aide des études avec des rayons X. En 1932 Pauling prédit que les complexes de Ni(II) auront une structure plane aussi.

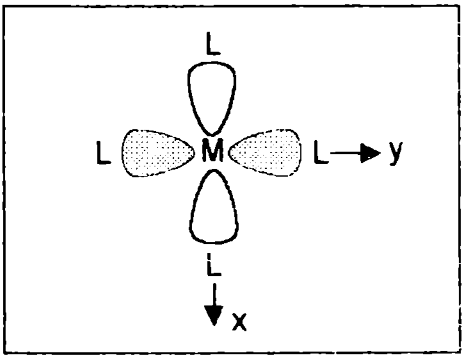
C'est un fait bien connu qu'un grand nombre de complexes ayant comme centres métalliques notamment:

Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II)

ont une géométrie plane-carrée.

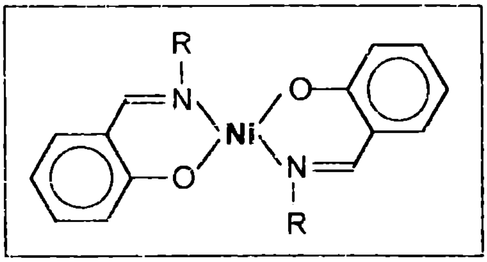
- Dans une *première approximation*, on peut donc établir, dans le cadre de la coordinence ***4***, une *relation* entre le *degré d'occupation de la sous-couche périphérique du type* ***d*** du centre métallique et la *géométrie des complexes* correspondants, dans le sens que les configurations électroniques $d^8$ et $d^9$ généront des géométries **planes-carrées**.

Une justification pour la supposition présentée ci-dessus (très fréquemment, mais pas toujours confirmée) est l'orientation de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du centre métallique, vacante dans des telles configurations (dans le plan équatorial, ayant quatre lobes dirigés vers les ligands).



- Pourtant, l'expérience a démontré que de nombreux complexes tétracoordinés du Ni(II) et du Cu(II), notamment ceux ayant des ligands volumineux, ont des géométries **tétraédriques**, en raison du fait que cet arrangement spatiel permet la diminution maximale des répulsions entre quatre ligands (les angles LML dans les polyèdres idéalisés étant $\mathbf{T_d}$: $\approx 109^0$, $\mathbf{D_{4h}}$: $90^0$).

  Par exemple, dans le cas des complexes du type présenté ci-dessous c'est la nature du radical **R** qui décide la géométrie:



**R** = $CH_3$: géométrie ***plane-carrée***;

**R** = $C(CH_3)_3$: géométrie ***tétraédrique***.

- S'impose donc la conclusion que les facteurs qui décident entre les deux stéréochimies correspondantes à la valeur *4* du nombre de coordination (tétraédrique et plane-carrée) sont:
  - la structure électronique du centre métallique (configuration $d^n$, série de transition);
  - les ligands, par leurs effets électroniques et stériques.

### ◆ Stéréochimie fluctuante, isomérie

- Pour certains complexes tétracoordinés des ions **Ni(II), Co(II)** et **Cu(II)** la différence de stabilité entre les deux géométries (T-4 et SP-4) est mineure; par conséquence, une *interconversion* rapide devient possible, les complexes respectifs ayant donc une ***stéréochimie fluctuante***.
- En absence des déterminations exactes des structures (diffraction des rayons X, par exemple) le type de géométrie peut être déduit en certains cas à l'aide du phénomène d'***isomérie***.

Ainsi, soit le cas hypothétique général d'un complexe tétracoordiné ayant deux types d'atomes donneurs.

- Lorsque le complexe est du type **[$Ma_2b_2$]**, ayant seulement des ligands monodentates, les arrangements possibles des ligands autour du centre métallique seront les suivants (figure III.2):

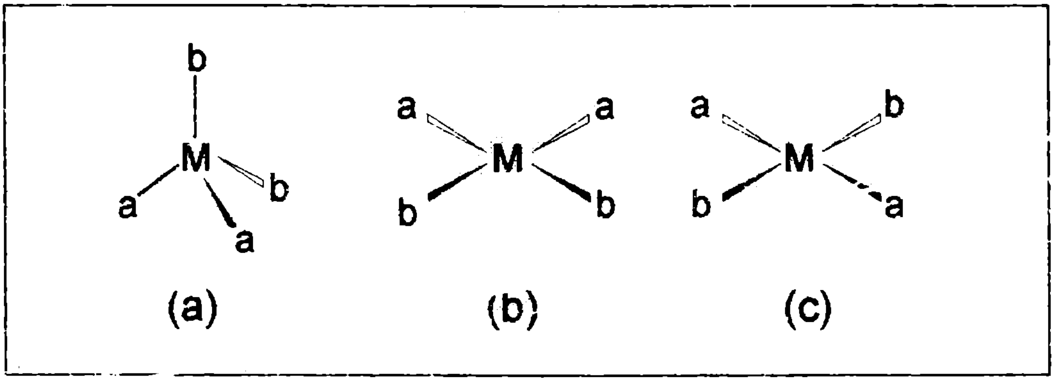


*Figure III.2.* Arrangements possibles dans un complexe [$Ma_2b_2$].

L'arrangement **(a)** correspond à la géométrie **tétraédrique**, pendant que les arrangements **(b)** et **(c)** correspondent, tous les deux, à la géométrie **plane-carrée**, respectivement aux ***deux isomères*** possibles, denommés ***cis*** **(b)** et ***trans*** **(c)**, selon les positions *mutuelles des ligands identiques.*

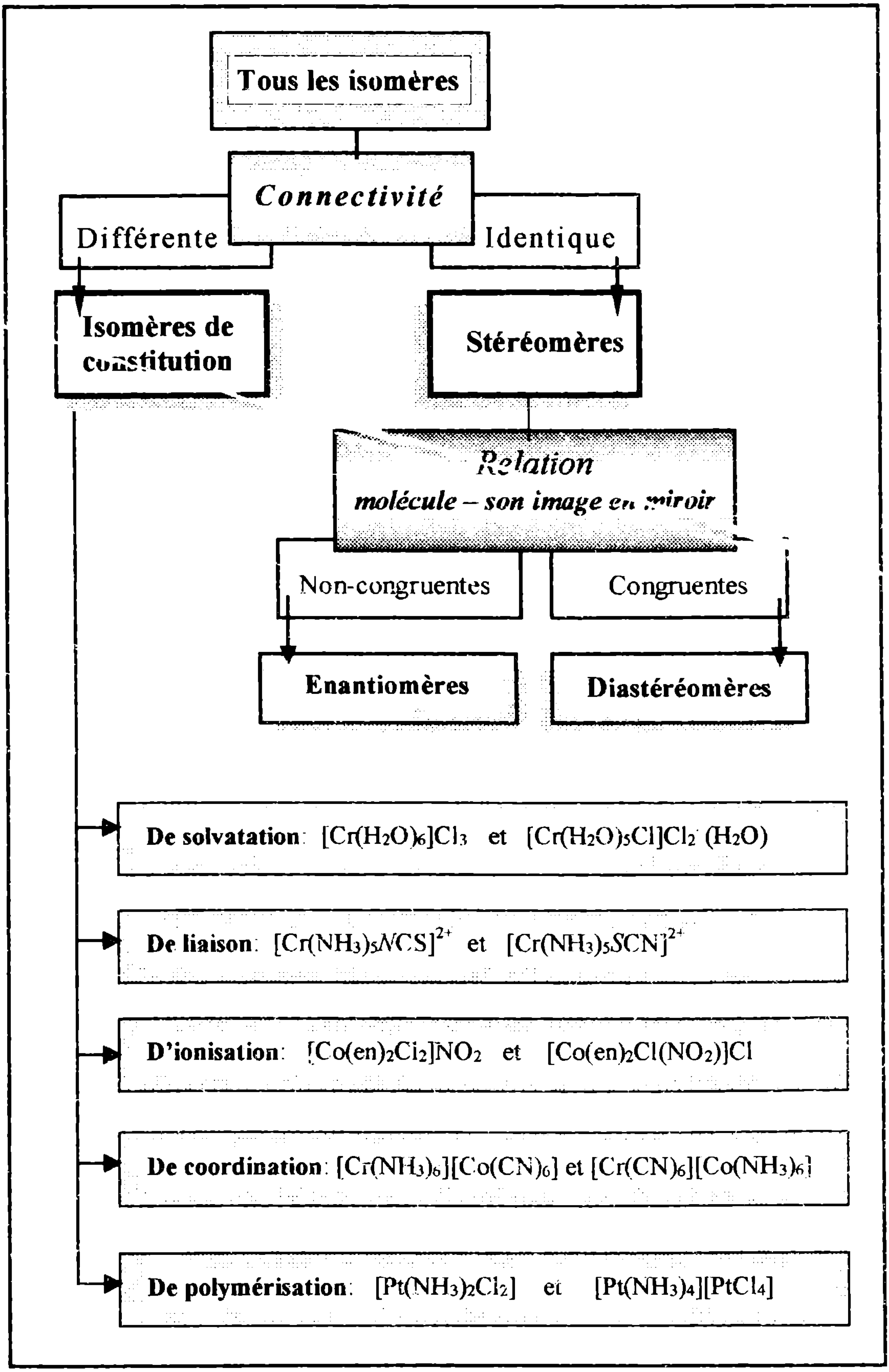
✓ Le type de relation d'isomérie qui s'établit entre les composés différents **(b)** et **(c)** s'appele ***diastéréomérie***, les composés correspondants sont des ***diastéréomères*** (***diastéréoisomères***).

Une autre dénomination utilisée pour ce type d'isomérie, est celle d'*isomérie géométrique.*

Le terme est plutôt impropre parce que, en réalité, les limites de "l'isomérie géométrique" sont plus larges: tous les isomères qui diffèrent seulement par la *distribution spatiale* des atomes les composant, *les connectivités étant les mêmes*, sont, en fait, des isomères géométriques, ou des ***stéréomères*** (ou ***isomères de configuration***)

Les ***diastéréoisomères*** (ceux *cis-trans*, par exemple) représentent l'une des deux catégories de stéréomères, l'autre étant la catégorie des ***énantiomères***.

Une image condensée des critères selon lesquels on fait l'attribution des types d'isomérie est présentée dans le schéma ci-dessous (figure III.3):


Tous les isomères
Connectivité
Différente
Identique
Isomères de constitution
Stéréomères
Relation
molécule – son image en miroir
Non-congruentes
Congruentes
Enantiomères
Diastéréomères
De solvatation: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ et $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot (H_2O)$
De liaison: $[Cr(NH_3)_5NCS]^{2+}$ et $[Cr(NH_3)_5SCN]^{2+}$
D'ionisation: $[Co(en)_2Cl_2]NO_2$ et $[Co(en)_2Cl(NO_2)]Cl$
De coordination: $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ et $[Cr(CN)_6][Co(NH_3)_6]$
De polymérisation: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ et $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$

*FigureIII.3*. Types d'isomères des composés de coordination.

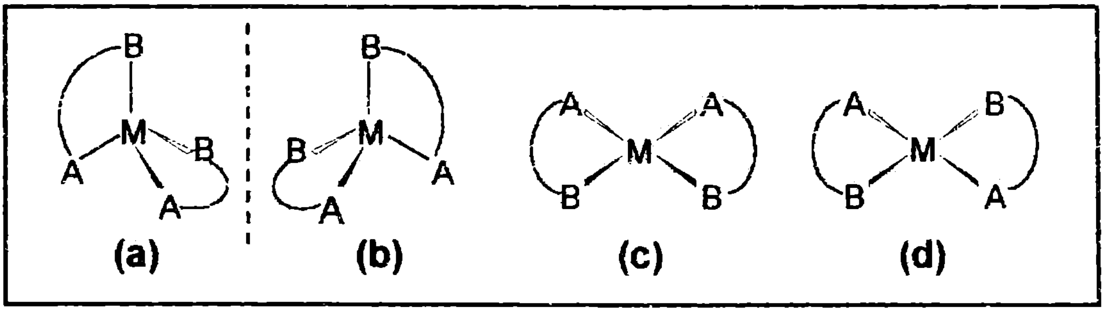
Suivant le schéma ci-dessus les composés (**a**), (**b**), (**c**), qui correspondent aux arrangements possibles dans le cas d'un complexe du type **[$MA_2B_2$]** (voir la figure III.2) sont tous les trois des ***stéréomères***.

✓ Le type de relation d'isomérie qui relie les composés (**a**) et (**b**) ou (**a**) et (**c**), dont les *compositions* et les *connéctivités* sont *les mêmes* mais leurs *polyèdres de coordination* (les *angles* formés par les liaisons) sont *différents*, s'appelle ***isomérie polytopale*** ou ***allogonie***; (le phénomène de *stéréochimie fluctuante*, déjà mentionné pour certains complexes tétracoordinés de Ni(II), Co(II) et Cu(II) est directement lié à ce type d'isomérie).

✓ Les composés du type **(b)** et **(c)** sont des ***diastéréomères***; ils ne forment pas une paire d'énantiomères, étant donné qu'ils sont, chacun, congruents avec leurs propres images en miroir.

Revenant au cas en discussion, pour le complexe [$Pt(NH_3)_2Cl_2$] ont été obtenus pratiquement *deux isomères*, *cis* et *trans* (le *cis-platinium* est d'ailleurs le premier composé utilisé dans la thérapie du cancer); l'existence de ces *deux isomères* est une preuve incontestable en faveur de la géométrie **plane** des complexes. La situation est pareille pour des complexes similaires ayant comme centre métallique Pd(II), Ir(I), Rh(I).

- Lorsqu'il s'agit d'un complexe du type **[$M(AB)_2$]** (coordinence *4* assurée par *deux ligands bidentates identiques* (**AB**)) les arrangements possibles seront plus nombreux (figure III.4):



**(a)** **(b)** **(c)** **(d)**

*Figure III.4.* Arrangements possibles des ligands dans un complexe [$M(AB)_2$].

Ces arrangements correspondent à:

➢ ***une paire d'énantiomères***, **(a)** et **(b)**, dont la géométrie est **tétraédrique**, qui sont dénommés aussi *isomères optiques*, parce que les molécules tétraédriques **[$M(AB)_2$]** sont *chirales* et les composés correspondants au chacun des énantiomères à l'état pure manifestent de l'activité optique (rotation de la lumière polarisée) opposé;

- ***deux diastéréomères***, **(c)** et **(d)**, ayant une stréréochimie **plane-carrée**, denommés toujours, comme dans le cas des complexes avec des ligands monodentates, l'isomère *cis* **(c)**, respectivement l'isomère *trans* **(d)**; notons que pour ce type d'isomérie aussi, la stéréochimie inorganique moderne indique une autre manière de dénomination, bassée sur des *indices de configuration*, mais, dans le cas particulier présenté ci-dessus, la nomenclature "classique", *cis-trans* est non-ambiguë et s'utilise toujours.

Notons ici les suivants aspects importants:

- ✓ Si un composé présente l'énantiomérie, il va former toujours *une paire d'enantiomères*, dont la plupart des propriétés (sauf celles "optiques", qui sont opposées) sont si similaires que les deux énantiomères n'ont été considérés longtemps des composés différents (d'ailleurs les deux énantiomères d'un composé complexe cristallisent souvent ensemble, leur séparation étant un problemme vraiment important, notamment dans l'industrie pharmaceutique); par opposition, les propriétés des diastéréomères peuvent être très différentes.
- ✓ En considérant, pour chacun des composés **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)**, les notations des leurs images en miroir respectivement **(a')**, **(b')**, **(c')**, **(d')**, les suivantes relations sont facilement visibles:

  **(a)** congruent avec **(b')** et non-congruent avec **(a')**;

  **(b)** congruent avec **(a')** et non-congruent avec **(b')**;

  **(c)** congruent avec **(c')**, **(d)** congruent avec **(d')**.

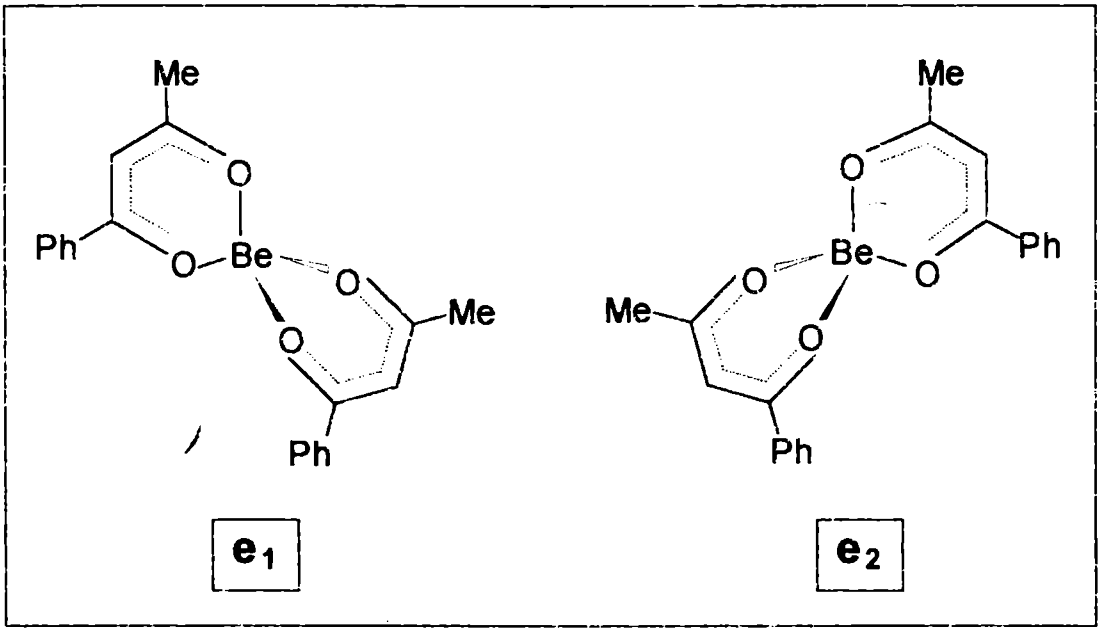
Autrement dit, on peut *définir* les deux catégories de ***stéréomères*** (***isomères de configuration***) dans la manière suivate:

- Un ***énantiomère*** *est l'un des membres d'une paire de molécules qui sont mutuellement congruentes avec leurs images en miroir*; un énantiomère n'est pas congruent avec son propre image en miroir.
- Les stéréomères qui ne sont pas des énantiomères seront des ***diastéréomères*** (***diastéréoisomères***).

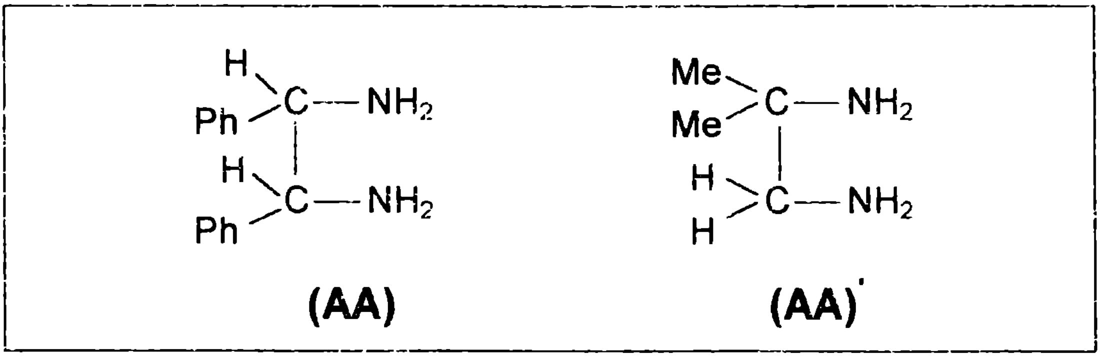
Les complexes du type **[M(AB)$_2$]** générés par les centres métalliques Pt(II), Pd(II), Ir(I) et Rh(I) ne forment pas des paires d'énantiomères (sauf pour des très rares exceptions dont l'une sera présentée dans ce qui suit); ils peuvent présenter, en échange, des *diastéréomères*, donc ils ne sont pas tétraédriques, mais leur stéréochimie est **plane**.

Par oppsition, des complexes tétracoordinés de Be(II), B(III), Al(III), Ga(III), Cr(II), Fe(III), ayant une géométrie **tétraédrique**, forment des *paires d'enantiomères*.

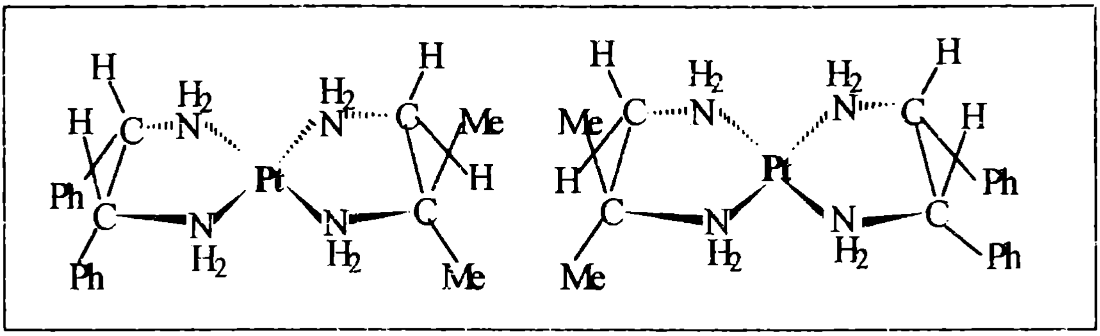
Par exemple, les deux énantiomères ($e_1$, $e_2$) formés dans le cas du complexe du béryllium avec le ligand bidentate anionique bezoyleacétone:



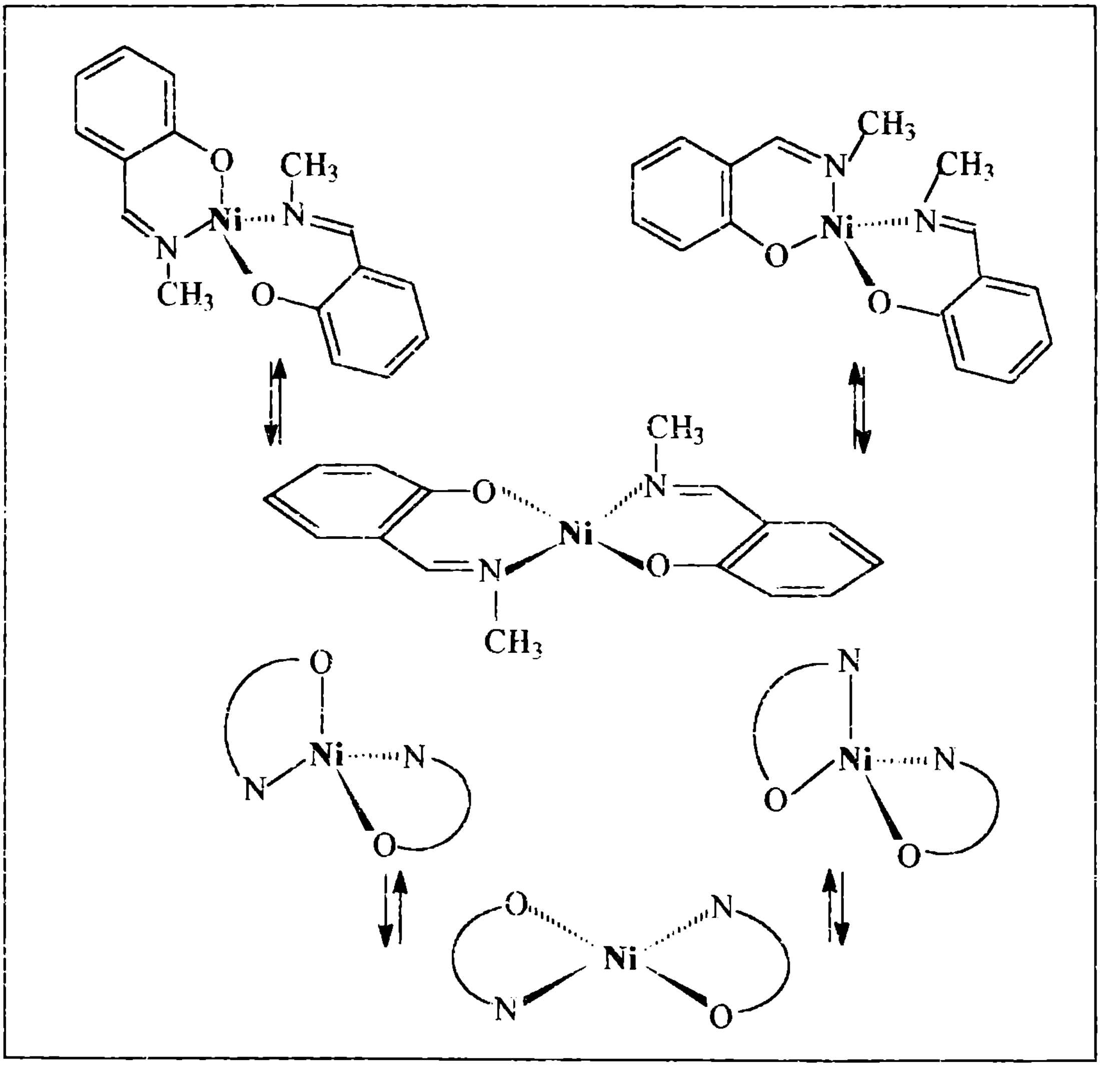
Un exemple très intéressant est celui d'un complexe tétracoordiné du type **[M(AA) (AA)']**, formé par le centre métallique platine (II) avec deux ligands bidentates, **(AA)** et **(AA)'**, dont les atomes donneurs sont identiques mais les connexions sont différentes, (AA): mésostylbènediamine et (AA)': isobuthylènediamine:



Dans le cas de ce complexe, bien que la géométrie d'environement du platine (II) est plane-carrée, *une paire d'énantiomères* existe pourtant, parce que, contrairement à la plupart des complexes du Pt(II), celui-ci n'admet pas un plan de symétrie:



On a déjà mentionné la ***stéréochimie fluctuante*** de certains complexes du **nickel (II)** ayant des ligands monodentates; le phénomène est rencontré aussi dans le cas des complexes avec des ligands bidentates:



Dans ce cas, la *transformation d'un énantiomère en l'autre* (les deux ayant une géométrie ***tétraédrique***) a lieu par l'intermédiaire d'un composé dont la géométrie est ***plane-carrée***.

## *Coordinence 5*

Le nombre de coordination égal à *5* n'est pas si fréquent que *4* ou *6* mais, pourtant, il est connu pour tous les métaux de transition. Les symboles recommandés par l'*UICPA* pour les polyèdres de coordination idéalisés associés à cette coordinence: ***bipyramide triangulaire*** (**$D_{3h}$**) et ***pyramide carrée*** (**$C_{4v}$**) sont présentés dans la figure III.5:

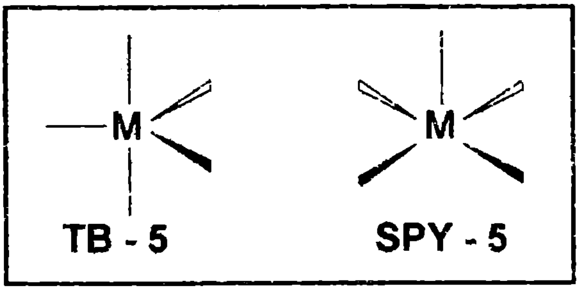


*Figure III.5.*
Symboles de l'*UICPA* pour les polyèdres associés aux géométries bipyramide triangulaire (**TB-5**) et pyramide carrée (**SPY-5**).

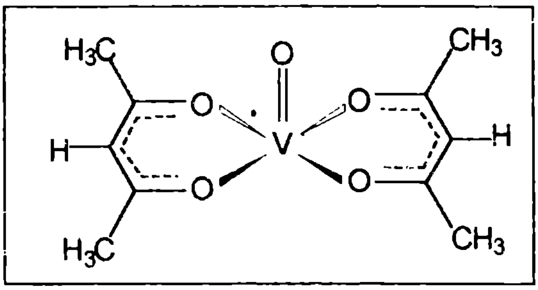
Les différences énergétiques entre les deux stéréochimies associées au nombre de coordination *5*, dans le cas d'une constitution donnée, étant généralement faibles, la ***fluctuation*** des deux géométries dans le cas du même complexe est un phénomène encore plus fréquent que dans le cas de la coordinence *4* (où est, pourtant, limité à certains cas particuliers). Par conséquence, ***l'isomérie polytopale*** (ou ***allogonie***) est fréquente.

Le cas le plus connu qui est, le même temps, très intéressant, est celui du composé du type *cation complexe - anion complexe* **$[Cr(en)_3]^{3+}[Ni(CN)_5]^{3-}$**:

- ✓ En solution, l'anion complexe $[Ni(CN)_5]^{3-}$ est très instable du point de vue thermodinamique (la constante d'équilibre pour la fixation du cinquième ligand $CN^-$ est très basse);
- ✓ À l'état cristallin, le composé ci-dessus mentionné contient toutes les deux géométries de l'anion complexe.

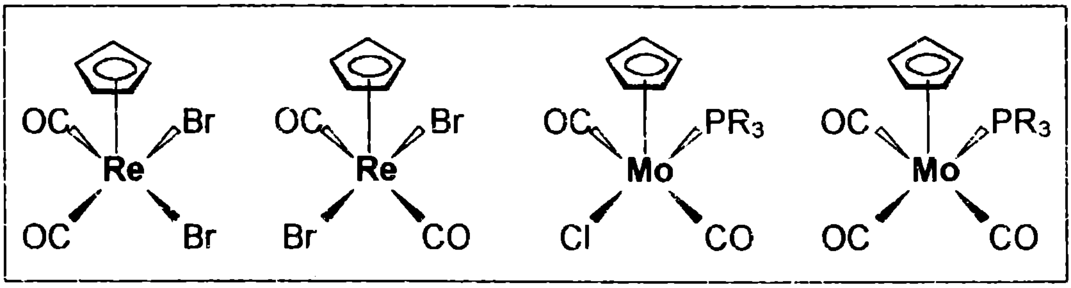
  L'existence du complexe pentacoordiné du Ni(II) dans le réseau cristallin est possible en raison de l'énergie réticulaire très élevée qui caractérise un solid ionique ayant un cation large et très chargé ($[Cr(en)_3]^{3+}$).

- ♦ Parmi les complexes qui présentent une géométrie de **pyramide carrée**, mentionnons les deux catégories suivantes:
  - Les complexes contenant l'ion vanadyle, **$VO^{2+}$**, par exemple l'acétyleacétonate de vanadyle, **$[VO(acac)_2]$**:



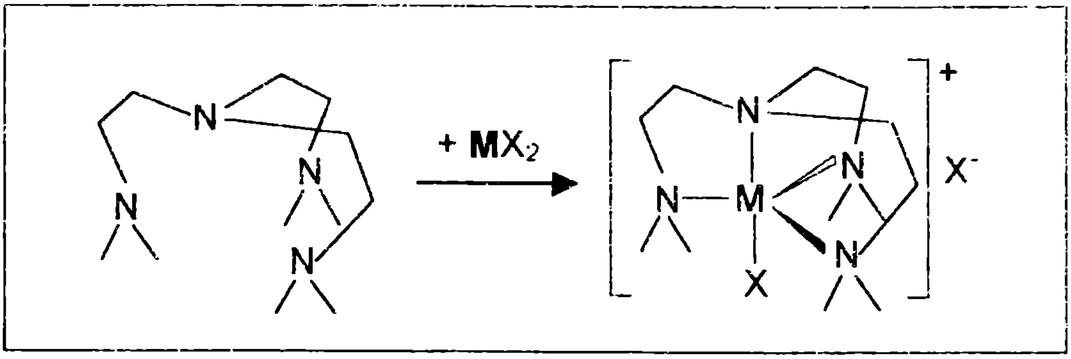
Notons que le cation vanadyle est nommé souvent, "pseudo-ion", en raison de sa stabilité (le lien V-O étant très fort, il se conserve dans un grand nombre de complexes).

- Certains *composés organo-métalliques* de **Re(III)** et **Mo(II)** dont l'un des ligands, l'anion cyclopentadiényle, $C_5H_5^-$ (**cp⁻**), considéré comme monodentate, occupe la position apicale:

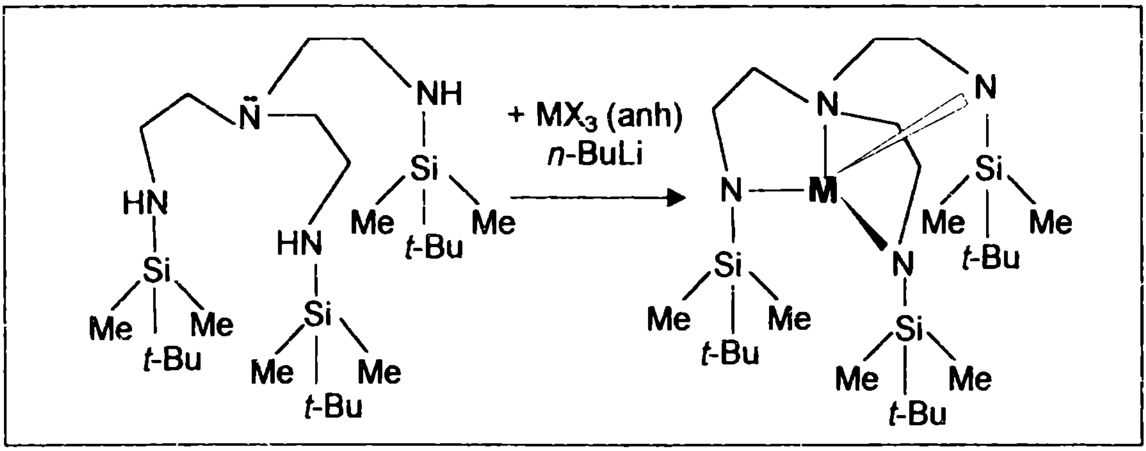


♦ L'utilisation de certains *ligands tétradentates*, comme est, par exemple, tris-(2-dimethylammine-éthylène) ammine, **Me₆tren**, conduit à la formation des complexes ayant la coordinence *5* et la géométrie de **bipyramide triangulaire**.

- Par exemple, les complexes du type **[M$^{II}$(Me₆tren)X]$^+$**, où **X** est un anion halogénure:



- Lorsque les substituents des atomes de nitrogène du ligand sont volumineux, la coordinence des complexes des ions $M^{3+}$ (Ti, Cr, Mn, Fe) sera diminuée à une valeur égale à *4* du nombre de coordination, la géométrie *imposée par le ligand* sera de **pyramide triangulaire** (non-habituelle pour ce type de cations):



## Coordinence 6

Presque tous les cations forment des complexes hexacoordinés. Les symboles recommandés par l'*UICPA* pour les polyèdres de coordination idéalisés ***octaèdre*** (**$O_h$**), ***prisme triangulaire*** (**$D_{3h}$**) et ***pyramide pentagonale*** ($C_{5v}$) sont présentés dans la figure III.6:

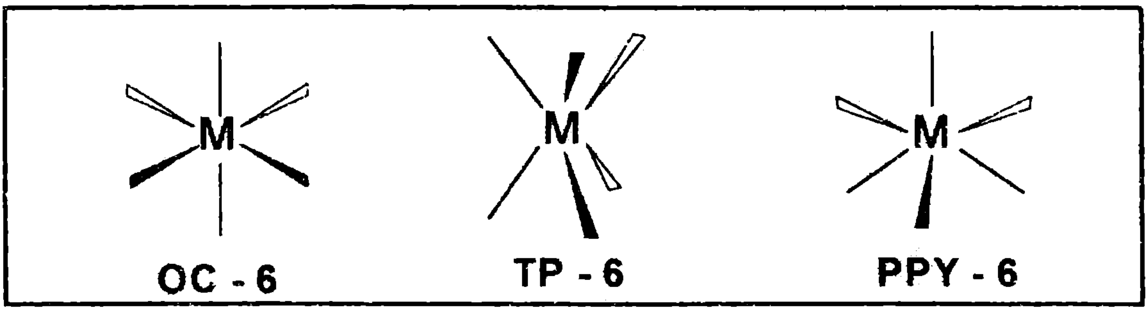
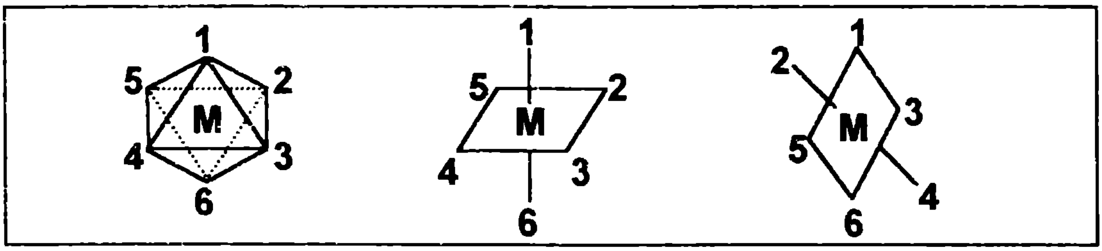


*Figure III.6.* Symboles pour les polyèdres associés aux géométries de coordination octaédrique (**OC-6**), prisme triangulaire (**TP-6**) et pyramide pentagonale (**PPY-6**).

### ♦ Complexes octaédriques

Dans le polyèdre de coordination idéalisé (*octaèdre régulier*) les six liaisons métal-ligand sont, toutes, *équivalentes*, ainsi que ce polyèdre peut être représenté dans n'importe quelle des manières suivantes:



Comme c'était le cas pour les autres coordinences, on considère les complexes de ce type *octaédriques* pour des compositions **$ML_6$**, mais, également, lorsque les six ligands sont *différents*. D'ailleurs, même pour six ligands identiques l'octaèdre est, le plus souvent, *déformé*.
A l'origine de ces distorsions se trouvent des effets électroniques propres à l'ion métallique, ou bien des effets déterminés par les ligands.

Statistiquement, parmi les géométries caractérisant la valeur *6* de la coordinence, celle octaédrique est catégoriquement la plus fréquente et, du point de vue énergétique, les complexes octaédriques sont les plus stables; la raison est que l'arrangement octaédrique est favorisé stériquement (il permet une diminution maximale des répulsions ligand – ligand) et, de plus, les liaisons formées par le centre métallique avec six ligands disposés octaédriquement sont plus fortes que dans n'importe quel autre environement.

Par conséquent, la gamme des complexes octaédriques est très large et variée, les ligans pouvant être à leur tour très différents (mono- ou polydentates); certains types sont présentés dans la figure III.7:

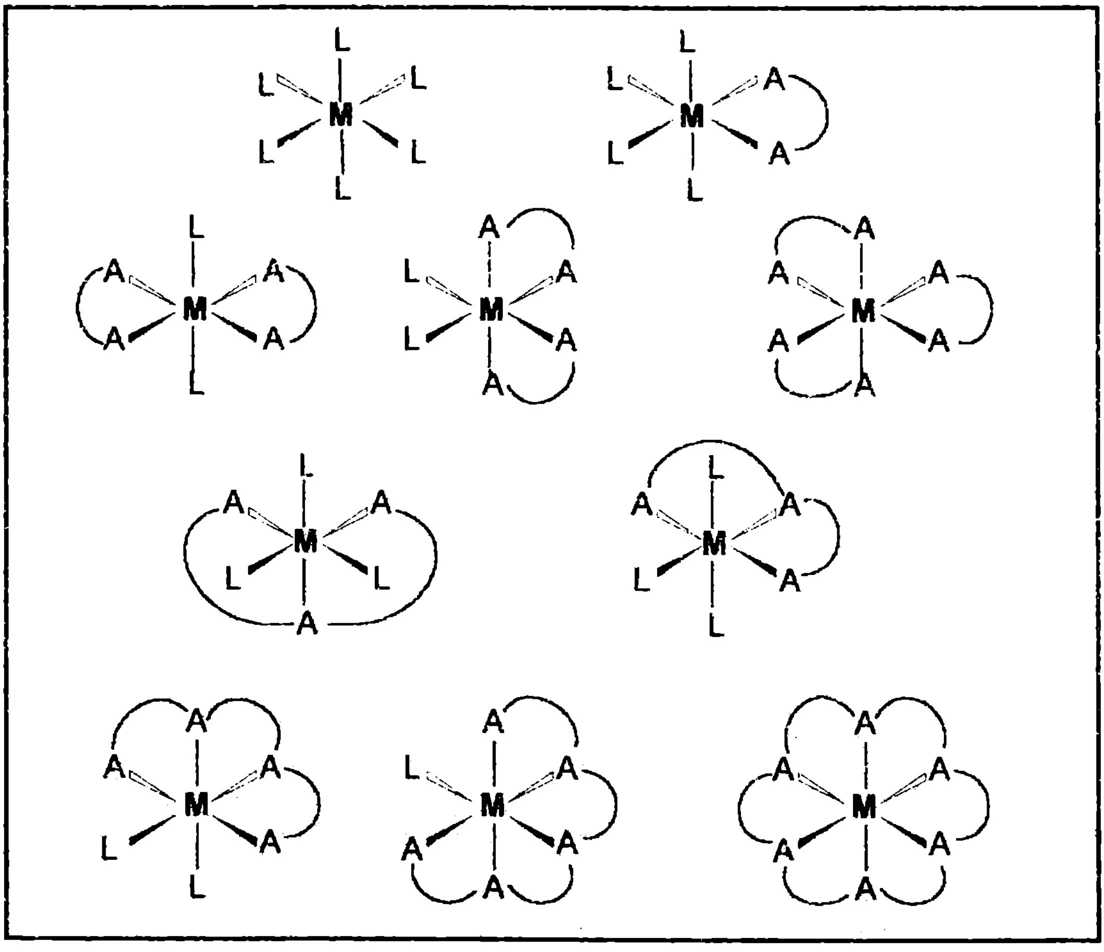
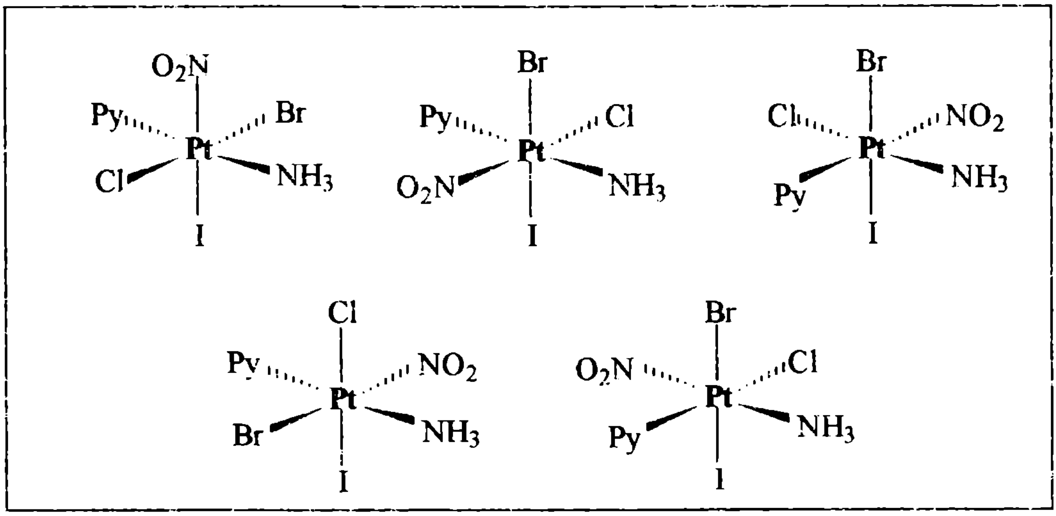


*Figure III.7*. Quelques types de complexes octaédriques.

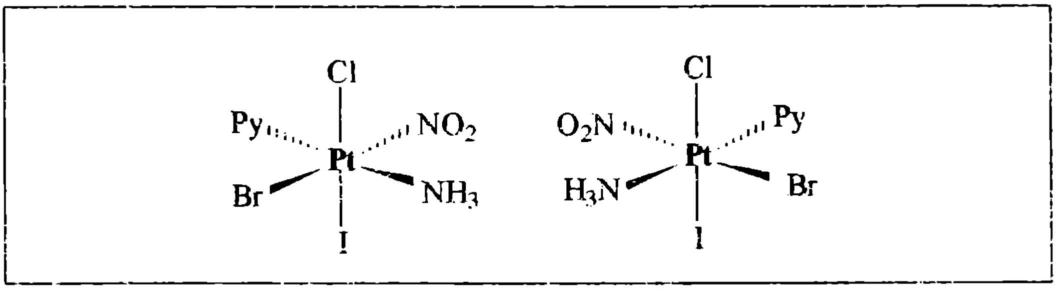
Voyons quelques types d'**isomères** présentés par des différentes catégories de complexes octaédriques (avec l'observation que l'isomérie caractérisant cette géométrie est beaucoup plus riche):

❖ Complexes **[$ML_6$]**:

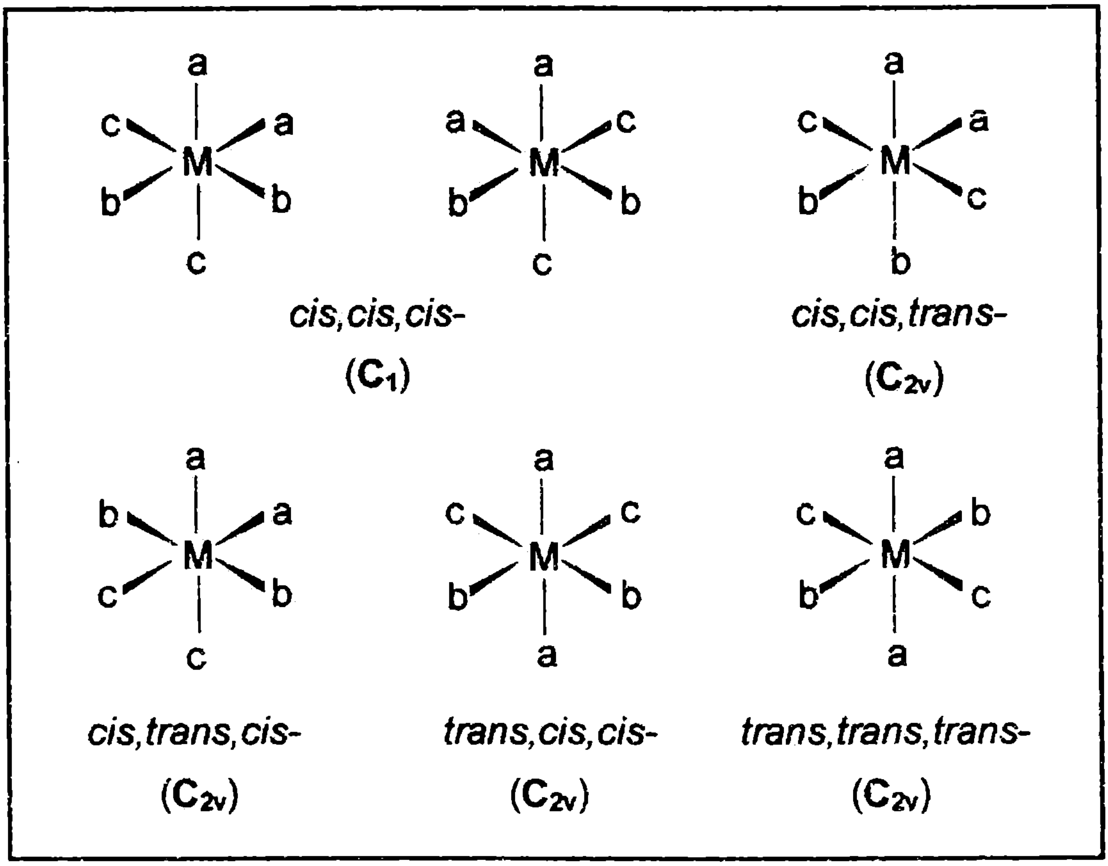
- Un complexe **[Mabcdef]** (*hexakis-hétéroleptique*) peut présenter, théoriquement, 15 paires d'énantiomères, c'est-à-dire 30 stéréoisomères; par exemple, pour un complexe de ce type [$PtBrClI(NH_3)(NO_2)py$], 5 de ses diastéréoisomères ont été synthétisés et caractérisés (1979):


O2N
Py
Br
Pt
Cl
NH3
I
Br
Py
Cl
Pt
O2N
NH3
I
Br
Cl
NO2
Pt
Py
NH3
I
Cl
Py
NO2
Pt
Br
NH3
I
Br
O2N
Cl
Pt
Py
NH3
I

Chacun de ces composés présente une symétrie **$C_1$**, donc il forme une paire d'énantiomères. Par exemple:


Cl
Py
NO2
Pt
Br
NH3
I
Cl
O2N
Py
Pt
H3N
Br
I

- Dans la catégorie des complexes *tris-hétéroleptiques*, ceux du type **[$Ma_2b_2c_2$]** (soit, par exemple, [$Pt(NH_3)_2(Py)_2Cl_2$]$^{2+}$, [$Co(NH_3)_2(H_2O)_2(NO_2)_2$]$^+$, [$Co(NH_3)_2(H_2O)_2(CN)_2$]$^+$) peuvent former six stéréomères, parmi lesquels deux (ayant la symétrie **$C_1$**) forment une paire d'énantiomères; pour les autres, les symétries les plus hautes possibles sont **$C_{2v}$**, respectivement **$D_{2h}$** (figure III.8):



*cis,cis,cis-*

($C_1$)

*cis,cis,trans-*

($C_{2v}$)

*cis,trans,cis-*

($C_{2v}$)

*trans,cis,cis-*

($C_{2v}$)

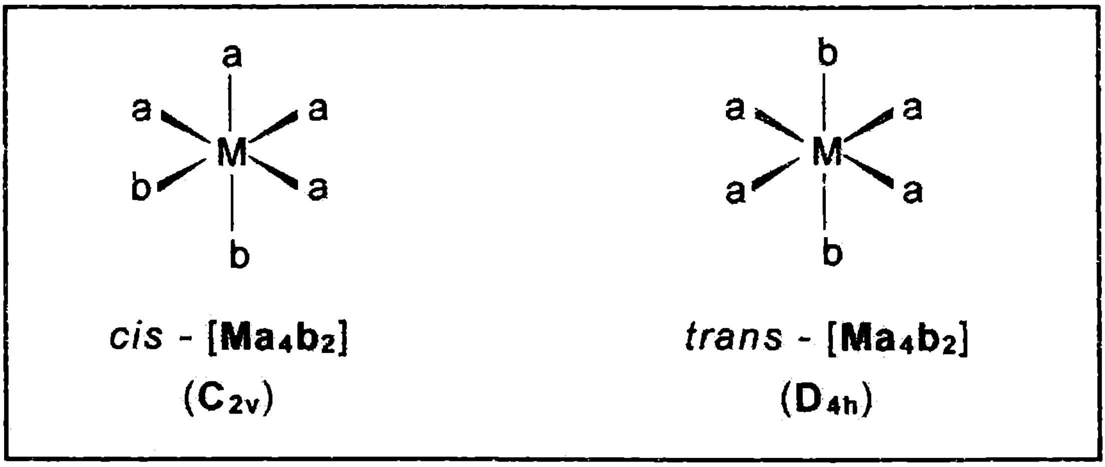
*trans,trans,trans-*

($C_{2v}$)

Figure III.8. Isomères d'un complexe tris-hétéroleptique [$Ma_2b_2c_2$].

Notons que les énantiomères purs des isomères (*cis, cis, cis* -) des complexes de cobalt mentionnés ci-dessus ont été séparés en 1979.

- On a vu déjà que pour un complexe *bis-hétéroleptique* du type [**$Ma_4b_2$**] le nombre des isomères possibles est égal à 2, les symétries maximales étant $C_{2v}$ et $D_{4h}$ (figure III.9).



*cis* - [**$Ma_4b_2$**]

($C_{2v}$)

*trans* - [**$Ma_4b_2$**]

($D_{4h}$)

Figure III.9. Isomères des complexes bis-hétéroleptiques [$Ma_4b_2$].

- Un complexe *bis-hétéroleptique* du type **$[Ma_3b_3]$** peut former seulement deux isomères (diastéréomères), leurs symétries les plus élevées possibles étant **$C_{3v}$**, respectivement **$C_{2v}$** (figure III.10):

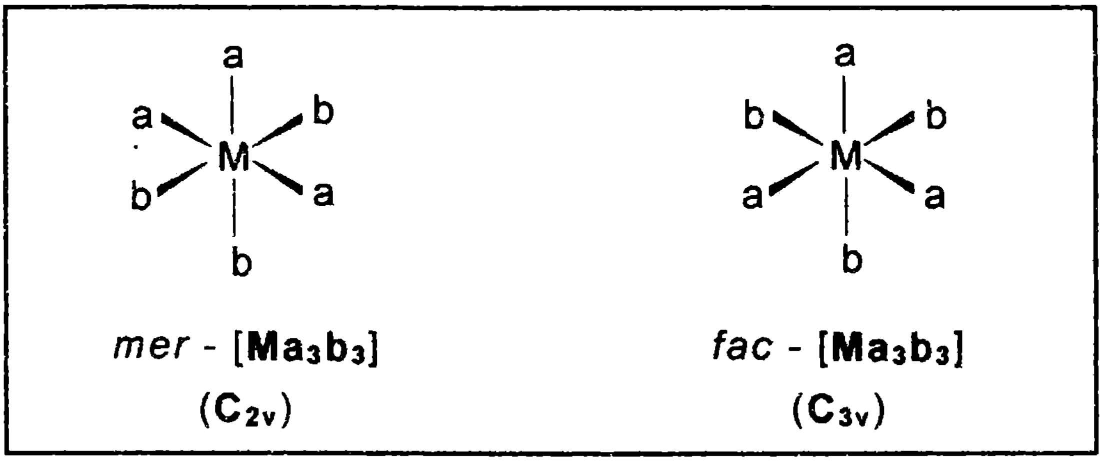

a
a
b
M
b
a
b
mer - [Ma3b3]
(C2v)
a
b
b
M
a
a
b
fac - [Ma3b3]
(C3v)

*Figure III.10.* Isomères des complexes bis-hétéroleptiques $[Ma_3b_3]$.

❖ **$[M(AA)_2a_2]$** (par exemple $[Co(en)_2Cl_2]^+$) peut se présenter sous deux formes diastéréomères, *cis* (symétrie maximale **$C_2$**) et *trans* (symétrie maximale **$C_{2v}$**), la première, chirale, formant une paire d'énantiomères, ce qui porte le nombre total des stéréomères à 3:

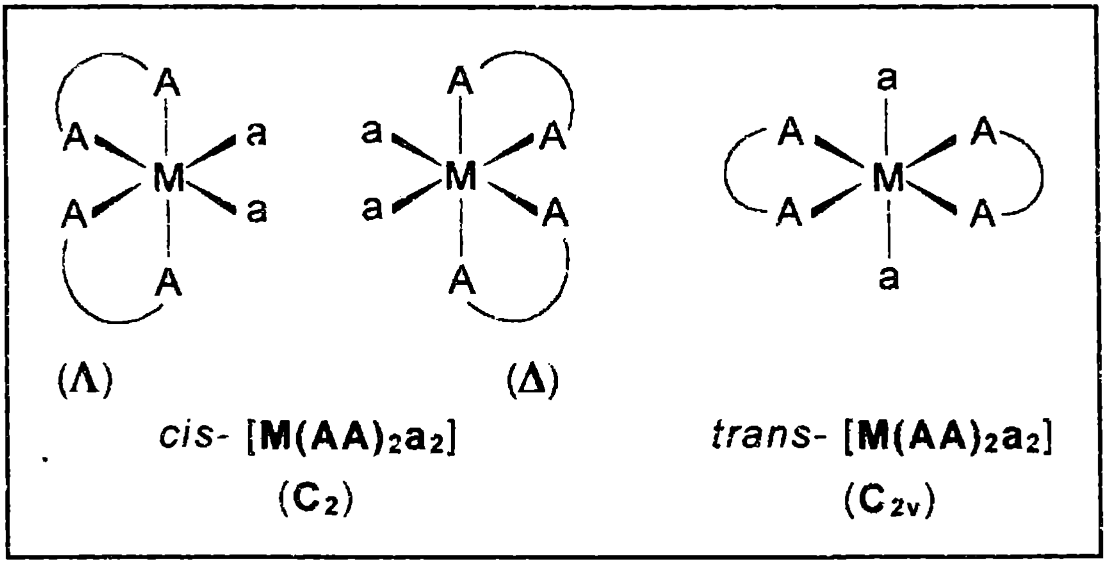

A
A
a
M
A
a
A
a
A
M
a
A
A
A
a
A
A
M
A
A
a
(Λ)
(Δ)
cis- [M(AA)2a2]
(C2)
trans- [M(AA)2a2]
(C2v)

*Figure III.11.* Isomères d'un complexe $[M(AA)_2a_2]$

❖ Un complexe **OC-6** avec trois ligands bidentates identiques, du type **$[M(AA)_3]$** ( par exemple $[Co(en)_3]^{3+}$) où, en considérant les cycles chélates M(AA) planes, la symétrie la plus élevée est **$D_3$**, forme une paire d'énantiomères, $\Delta$ et $\Lambda$ (figure III.12):

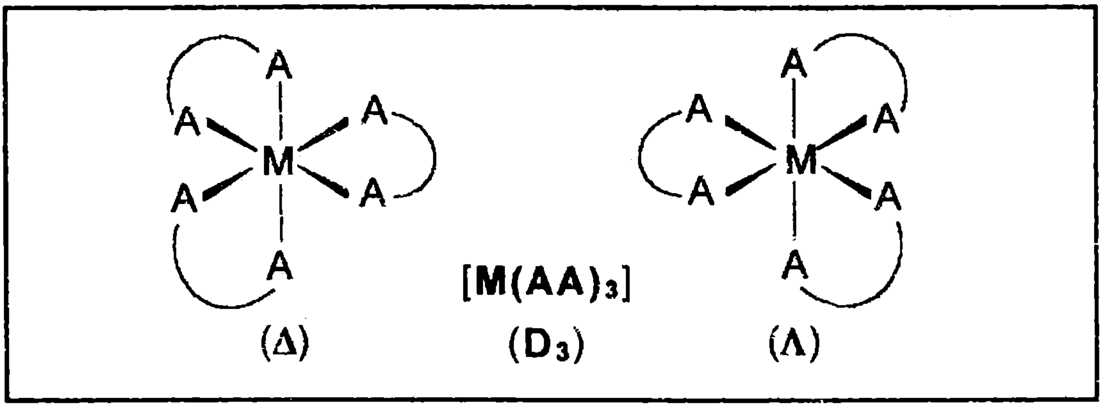


*Figure III.12*. Isomères d'un complexe $[M(AA)_3]$.

S'impose ici une remarque extrêmement importante:

> Le facteur qui décide sur la ***chiralité*** d'un composé de coordination n'est pas l'existence d'un atome "asymétrique" (ayant tous les groupements attachés différents) mais *l'absence d'une axe* $\boldsymbol{S_n}$. Ainsi, les "molécules" des entités complexes ayant le groupe de symétrie $\mathbf{C_1}$, $\mathbf{C_2}$, ou $\mathbf{D_3}$, sont chirales, les composés correspondants présentant ce que usuellement on appele "activité optique" (rotation du plan de la lumière polarisée, les sens de rotation étant opposés pour les deux énantiomères formant une paire).

La géométrie de coordination **OC-6** est caractéristique aux composés complexes des centres métalliques **Co(III), Cr(III) et Pt(IV)**.

✓ Par exemple, les trois composés correspondant à la composition stœchiométrique $CrCl_3{\cdot}6H_2O$ sont, tous, des complexes OC-6, respectivement des *isomères d'hydratation*:

$$CrCl_3{\cdot}6H_2O:\begin{cases}[Cr(H_2O)_6]^{3+}{\cdot}3Cl^- \text{ (violet);}\\ [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}2Cl^-{\cdot}H_2O \text{ (vert pâle);}\\ [Cr(H_2O)_42Cl]^{+}Cl^-{\cdot}2H_2O \text{ (vert foncé).}\end{cases}$$

Rappelons que le chlorure de chrome anhydre, $CrCl_3$ presente une structure en couches où chaque ion $Cr^{3+}$ est entouré toujours octaèdriquement, par l'intermédiaire des anions chlorure comme agents de pontage.

✓ Pour d'autres cations métalliques, la géométrie de coordination est plus variée mais, pour la plupart des métaux de transition du type *d*, celle octaédrique est pourtant parmi les plus fréquentes.

Ainsi, le **nickel (II)**, à côté des complexes tétracoordinés, forme une large gamme de composés octaédriques, par exemple $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Ni(dipy)_3]^{2+}$, $[NiPy_4Cl_2]$.

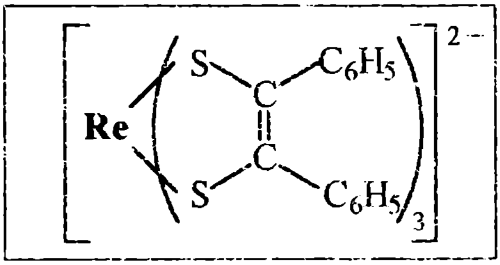
Dans le chlorure anhydre, $NiCl_2$, la géométrie de coordination du $Ni^{2+}$ est aussi octaèdrique.

## ♦ Géométrie prisme triangulaire

Les complexes ayant cette géométrie de coordination sont très rares.

Celui qui a été synthétisé le premier (en 1965) est un complexe du rhénium (IV), $[\mathbf{Re^{IV}(S_2C_2Ph_2)_3}]^{2-}$.

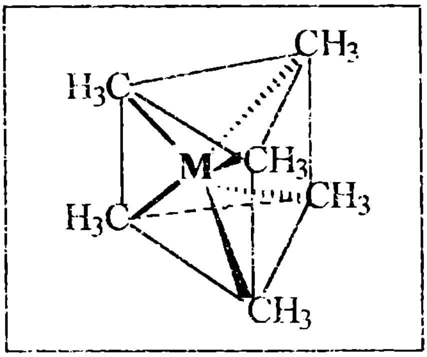
Dans ce cas la géométrie est favorisée par la connexion entre les deux atomes donneurs de soufre d'une molécule de ligand.



Généralement, la formation des composés hexacoordinés ayant la géometrie TP-6 peut intervenir en deux situations:

- Dans des composés $d^0$ $[ML_6]$ où les particularités des ions métalliques déterminent des *interactions covalentes* σ **M - L** *très fortes* et des *interactions* π *négligeables*.

Ainsi, la géométrie du composé métal-organique $[W(CH_3)_6]$ est **TP-6**, même à l'état *gazeux*, lorsque les effets de l'empilement ne peuvent pas déterminer la géométrie de coordination.



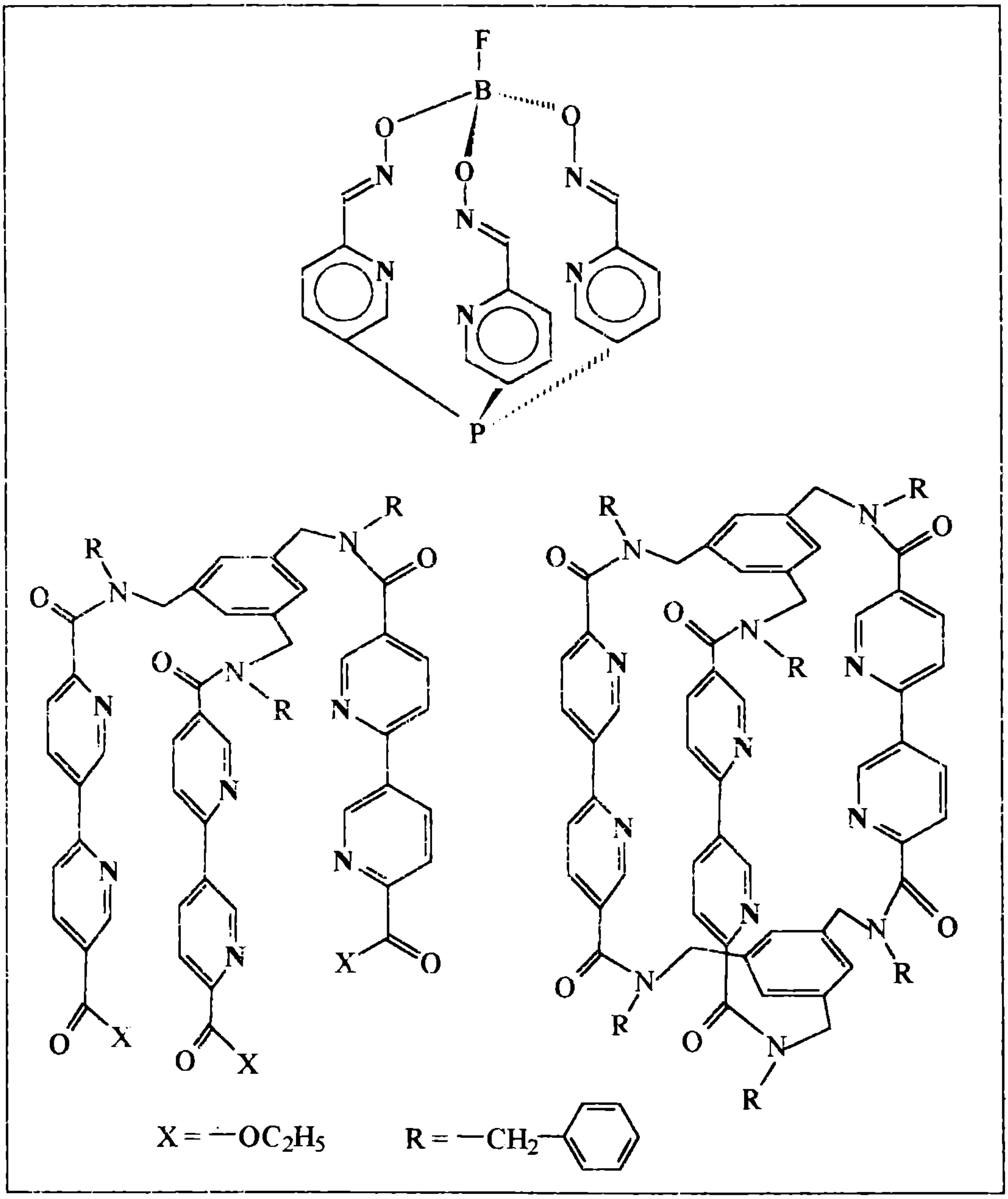
Un autre exemple de ce type est $[Li(TMEDA)_2]_2[Zr(CH_3)_6]$ qui présente, (cette fois-ci à l'état *solide*), une géométrie d'environement **TP-6** du centre métallique $d^0$ $Zr^{IV}$.

On peut trouver une justification simple pour la stabilisation de la géométrie **TP-6** dans le cas des complexes hexacoordinés des centres métalliques $d^0$, dans les termes de la force de la liaison covalente, en utilisant le langage de la *théorie de l'hybridation*:

Ainsi, en assumant que la formation des laisons covalentes $\sigma$ avec la participation des orbitales ***d*** du centre métallique représente un facteur décisif, la géométrie **TP-6**, à laquelle correspondent les types d'hybridation $d^5s$ et / ou $d^3sp^2$, offre plusieures possibilités que **OC-6**, avec l'hybridation $d^2sp^3$ et, par conséquent, c'est la première de ces deux géométries qui va se stabiliser.

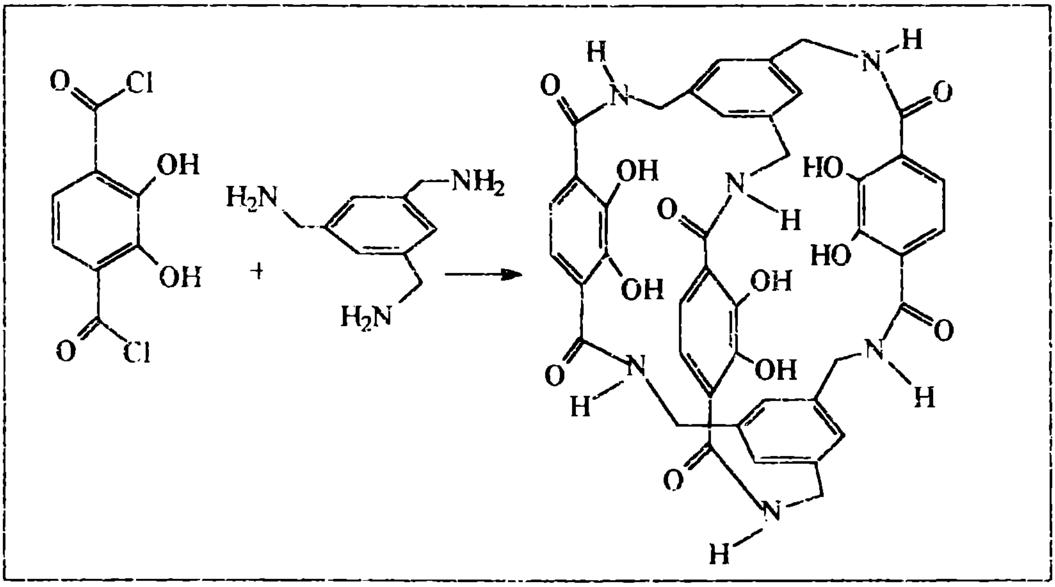
- Dans le cas des autres centres métalliques, la géométrie **TP-6** peut être **imposée** par les *particularités stériques des ligands*:

C'est le cas des ligands du type "cage", ou "cage ouverte" (respectivement "demie-cage", ligands dénommés aussi "*octopus*"), dont la structure décide sur la stéréochimie du complxe. Par exemple:



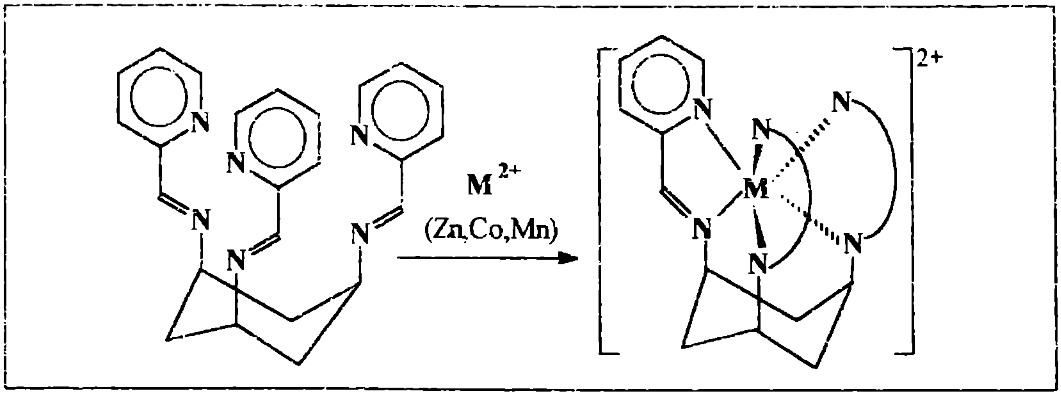
L'obtention d'un composé complexe ayant la géométrie **TP-6** doit donc être précédée du "design" du ligand susceptible d'imposer ce polyèdre de coordination.

Par exemple, une synthèse d'un ligand de ce type peut avoir comme point de départ un chlorure acide, très réactif, et une triamine:



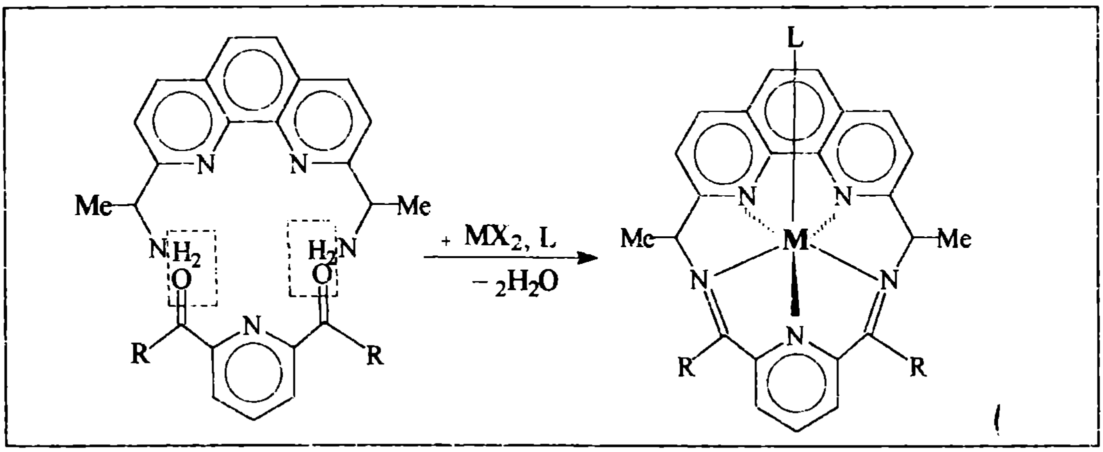
Un tel type de ligand forme des complexes TP-6 avec des cations trivalents; il peut stabiliser le $Fe^{3+}$ à des valeurs du pH significativement élevées, situation pareille à la celle rencontrée dans le cas des *sidérophores* (transporteurs naturels de fer), qui sont aussi des complexes stables jusqu'à la valeur 10 du pH, tandis que, normalement, au pH 5, le fer trivalent forme le précipité d'oxyde hydraté.

Un ligand du type "demie-cage", ayant des bases Schiff dans les positions axiales du cyclohexane (*cis,cis* - 1,3,5 - tris - (pyridine-2-aldimine) cyclohexane) forme des complexes TP-6 avec certains ions divalents, par exemple $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Mn^{2+}$, qui, autrement, ont des préférences stéréochimiques complètement différentes:



- **Géométrie pyramide pentagonale**

Cette géométrie est aussi très rare, étant, à son tour, décidée notamment par la structure du ligand.



Les ligands de ce type favorisent également la formation des complexes ayant le nombre de coordination égal à 7.

## Coordinence 7

Les recommandations de l'*UICPA* pour les polyèdres associés à cette valeur de la coordinence (assez peu repandue), respectivement ***bipyramide pentagonale*** (**PB-7**), ***octaèdre monopyramidé*** (**OCS-7**) et ***prisme triangulaire monopyramidée*** (**TPS-7**) sont présentées dans la figure III.13:

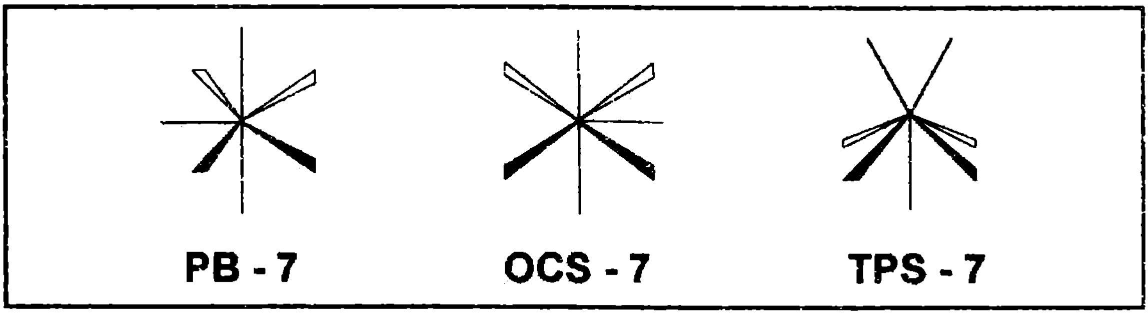
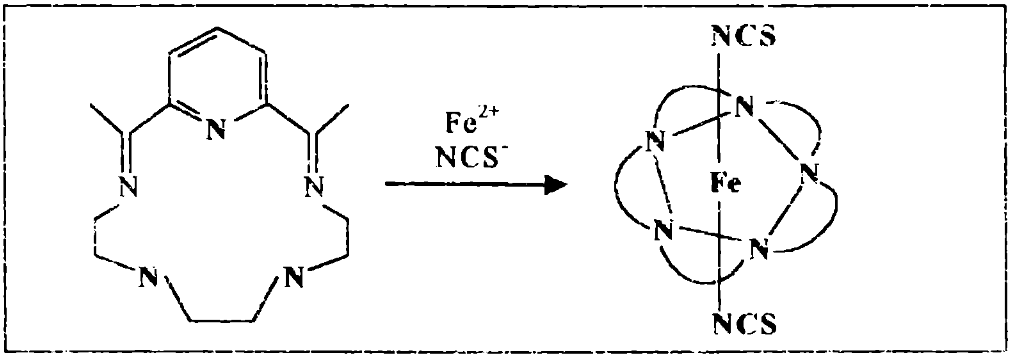


*Figure III.13.* Symboles recommandés par l'*UICPA* pour les polyèdres associés aux géométries de coordination pyramide pentagonale (**PB-7**), octaèdre monopyramidé (**OCS –7**) et prisme triangulaire monopyramidée (**TPS-7**).

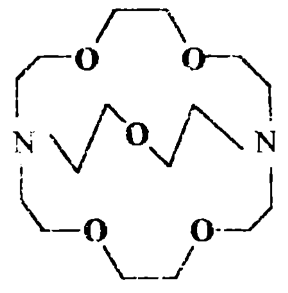
Par exemple:

- $IF_7$, $UO_2F_5^{3-}$, $UF_7^{3-}$, $ZrF_7^{3-}$, $HfF_7^{3-}$, autant que $V(CN)_7^{4-}$ ont une géométrie associée au polyèdre ***bipyramide pentagonale***.

- Une géométrie associée au polyèdre **PB–7** est caractéristique également dans le cas de certains complexes formés avec des **ligands macrocycliques**:
  - Ainsi, certains ligands macrocycliques pentadentates forment des complexes heptacoordinés avec plusieurs ions métalliques; les atomes donneurs du ligand macrocyclique se trouvent approximativement dans le même plan, assurant les conditions stériques pour la coordination (au dessus et au dessous de ce plan) des anions du type $NCS^-$, $Cl^-$ et $Br^-$ ou des molécules d'eau:

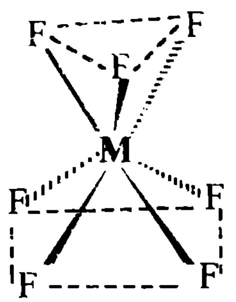


  - Un ligand cryptand heptadentate forme avec les cations cobalt (II) $[Co^{II}(crypt)][Co^{II}(SCN)_4]$, un composé du type cation complexe – anion complexe, où la géométrie d'environement du Co(II) dans le cation complexe correspond toujours à une ***bipyramide pentagonale*** déformée (où l'un des atomes d'oxygène de chaque séquence $O^{\cap}O$ se trouve dans une position apicale).



(crypt)

- Les structures de $NbF_7^{2-}$ et Ta $F_7^{2-}$ dérivent d'une ***prisme triangulaire***, ayant le septième ion $F^-$ ajouté à l'une des faces tétragonales; le polyèdre de coordination idéalisé est donc **TPS-7** mais la distorsion déterminée par la nécessité de diminuer les répulsions anion - anion conduit à une géométrie proche de celle représentée à côté, ayant deux faces opposantes, l'une triangulaire et l'autre tétragonale.

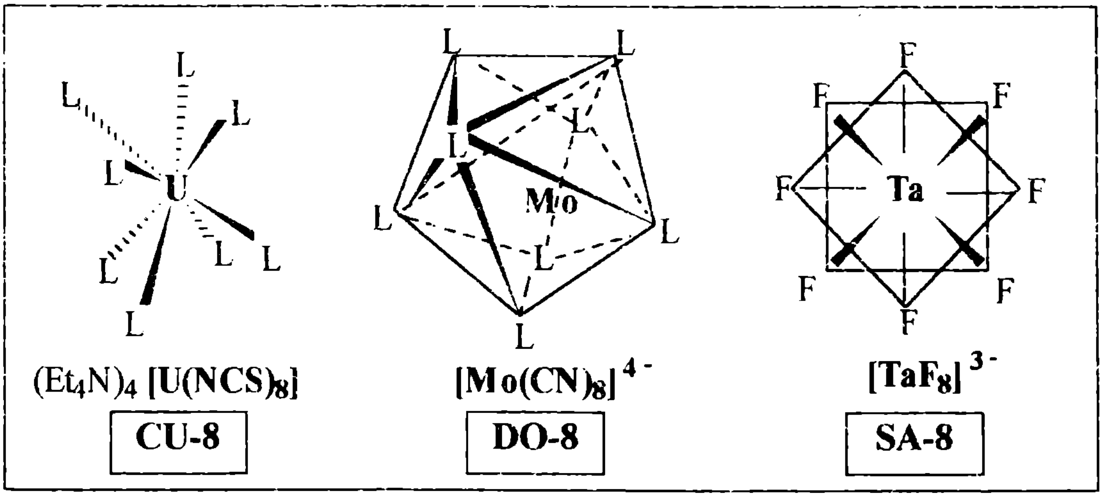


- Une géométrie associable au polyèdre de coordination **OCS-7** (le septième ligand étant situé au dessus d'une face de l'octaèdre) est rencontrée dans le cas du complexe $[HoL_3(H_2O)]$ où L est le ligand bidentate diphénylepropane-dione.

## *Coordinence 8*

Du point de vue de la fréquence, cette valeur du nombre de coordination suit immédiatement après celles égales à 4 et 6. Les polyèdres idéalisés associés aux géométries de coordination les plus fréquentes caractérisant la coordinenece **8** sont le cube (**CU-8**), l'antiprisme carrée (**SA-8**) et le dodécaèdre (**DO-8**), voir figure III.14.

- Dans des composés solides des cations volumineux, tels que CsCl, $CaF_2$ et $ZrSiO_4$ (dits "simples"), où la structure du solide peut être considérée la conséquence d'un empilement compact des anions (les cations occupant les sites délimitées par les anions) le nombre de coordination égal à 8 est toujours associé à une géométrie ***cubique*** (**CU-8**).
- Un polyèdre de coordination ***cubique*** a été mis en évidence aussi dans le cas des ions complexes discrets composant $(Et_4N)_4[U(NCS)_8]$ et $Na_3[PaF_8]$.
- Un polyèdre de coordination plus commun dans le cas des complexes est le ***dodécaèdre*** à faces triangulaires, **DO-8** (symétrie $\mathbf{D_{2d}}$), par exemple dans $[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{3-}$ et $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$.
- Dans des composés tels que $[TaF_8]^{3-}$, $Cs_4[U(NCS)_8]$ et $[Zr(acac)_4]$, la géométrie est de ***antiprisme tétragonale***, **SA-8** (symétrie $\mathbf{D_{4d}}$); dans le dernier cas, chaque ligand *acac* "recouvre" une arête d'une face tétragonale.



$(Et_4N)_4\,[U(NCS)_8]$ **CU-8**

$[Mo(CN)_8]^{4-}$ **DO-8**

$[TaF_8]^{3-}$ **SA-8**

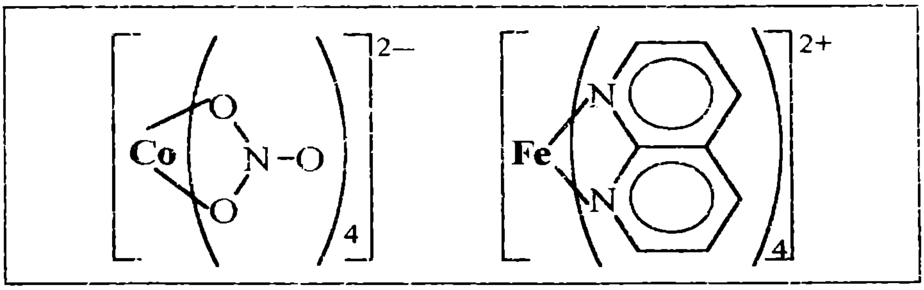
*Figure III.14*. Polyèdres de coordination associés à la coordinence 8.

S'imposent ici quelques remarques:

- ✓ Généralement, le nombre de coordination égal à **8** est favorisé lorsque les parténaires sont des *cations volumineux* (U, Zr, Mo, Ta) et des *anions de* petite *taille*, par exemple $F^-$, $CN^-$ et $NCS^-$.
  - Les géométries **CU-8** et **SA-8** ont des énergies assez différentes; pourtant, l'anion complexe $[U(NCS)_8]^{4-}$ peut les présenter toutes les deux, le facteur qui décide étant la taille du cation:
    - ✓ le cation volumineux $Et_4N^+$ stabilise la stéréochimie cubique (occupant les faces du cube);
    - ✓ les cations $Cs^+$ favorisent la géométrie de antiprisme carrée de l' anion complexe (étant situés au dessus des faces triangulaires du polyèdre).
  - Pour certains complexes avec des *ligands monodentates*, par exemple $[Mo(CN)_8]^{4-}$, les stéréochimies dodécaédrique **(DO-8)** et de antiprisme carrée **(SA-8)** sont caractérisées par des énergies similaires.

    Ainsi, à l'état solide, la géométrie de l'anion complexe est **DO-8**, pendant qu'en solution c'est une géométrie **SA-8** qui a été signalée, ce qui suggère une stéréochimie non-rigide.
- ✓ La coordinence **8** peut être réalisée également par des *cations métalliques de petite taille* (par exemple Co(II), Fe(II) ) avec des *ligands bidentates* dont les atomes donneurs sont proches (formant ainsi des cycles chélates de petites dimensions).

  Par exemple:
  - La géométrie de ces deux ions complexes du cobalt (II), respectivement du fer (II) est approximativement **DO-8**.



  - Une certaine augmentation de la distance entre les atomes donneurs associée à une taille plus grande du centre métallique favorise la géométrie **SA-8**; c'est le cas pour $[Zr(acac)_4]$ (les ligands où ces distances sont importantes fonctionnant, pour les ions métalliques moins volumineux, comme agents de pontage).

✓ Le nombre de coordination égal à **8** est rencontré également dans des composés complexes des certains *dioxocations*, comme est, par exemple le cation uranyle, $UO_2^{2+}$.

- Ainsi, dans l'anion complexe $[UO_2(NO_3)_3]^-$ le polyèdre de coordination peut être considéré, en première approximation, une *bipyramide hexagonale*; les trois ligands bidentates $NO_3^-$ sont, en fait, légèrement déplacés du plan équatorial, ainsi que les positions axiales des atomes d'oxygène du cation uranyle et les positions d'ensemble des ions nitrate decrivent une bipyramide triangulaire.

## *Coordinences supérieures à 8*

Le nombre de composés des métaux du type ***d*** qui dépassent la coordinence **8** étant très réduit; des valeurs **9**, **10**, **12** ou **14** des nombres de coordination ont été mises en évidence notamment aux composés des métaux volumineux, le plus fréquemment éléments de transition profonde.

Dans l'aquaion $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$, composant $Nd(BrO_3)\cdot9H_2O$, le cation $Nd^{3+}$ est situé au centre d'une prisme triangulaire, les autres trois molécules d'eau étant placées au dessus de chacune des faces tétragonales; le polyèdre de coordination est, par suite, une ***prisme triangulaire tripyramidée***.

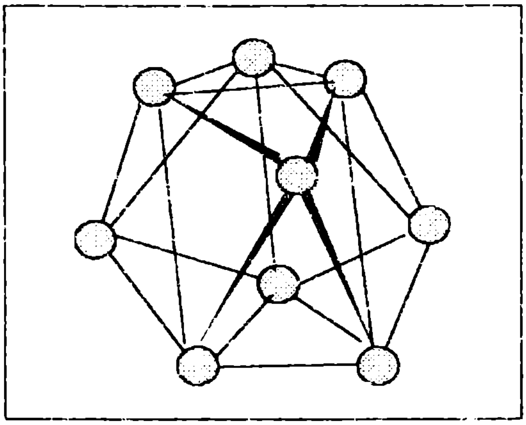


*Figure III.15.*

Polyèdre idéalisé associé à la géométrie de prisme triangulaire tripyramidée caractérisant la coordinence ***9***.

Cette géométrie est caractéristique aussi pour d'autres ions hydratés des lanthanoïdes et, également, pour $ReH_9^{2-}$ et $TcH_9^{2-}$.

Le même nombre de coordination, **9**, est associé à une ***antiprisme carrée monopyramidée***, rencontrée dans le cas de $ThF_8^{4-}$ à l'état solide, où deux unités $ThF_8^{4-}$ partagent l'anion fluorure situé au dessus d'une face de l'antiprisme carrée.

♦ La coordinence **10** est rencontrée dans le cas de certains composés du cérium (IV):

- Un exemple est celui du complexe $[Ce(NO_3)_4\{PO(Ph_3\}_2]$, où les quatre ligands nitrate sont bidentates. En nous imaginant les atomes d'oxygène de la phosphine dans les positions axiales d'un octaèdre, les ions nitrate occuperont les positions équatoriales, les atomes ligands (d'oxygène) étant situés d'une côté et de l'autre de ce plan. Le polyèdre de coordination ainsi délimité peut donc être décrit comme un *octaèdre tétrapyramidé.*
- Dans le cas de $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$ la position d'ensemble des ions nitrate est aux sommets d'une *bipyramide triangulaire*, les deux atomes donneurs d'oxygène d'un ion nitrate étant situés symétriquement par rapport aux diréctions Ce – N (pour diminuer les répulsions).
- Le polyèdre de coordination dans le cas de $[Ce(CO_3)_5]^{6-}$ est une ***antiprisme tétragonale dipyramidée déformée*** (symétrie du polyèdre régulier, $\mathbf{D_{4d}}$).

♦ On connait également des composés dont la valeur du nombre de coordination est **12**:

- Ainsi, c'est le cas des les complexes $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}\cdot24H_2O$ (contenant des ions discrets $[Ce^{III}(NO_3)_6]^{3-}$) et $[(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ où l'anion nitrate est un ligand bidentate.

La position d'ensemble des ions nitrate, approximativement octaédrique, conduit à un polyèdre de coordination ayant un *centre de symétrie*; les paires d'ions nitrate opposées sont légèrement déplacées par rapport aux plans *xy*, *xz* et *yz*; les atomes d'oxygène coordinés sont situés aux sommets d'un ***icosaèdre déformé.***

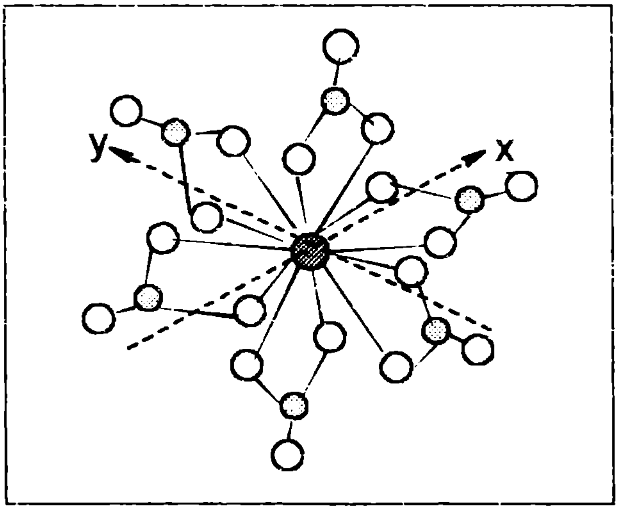


*Figure III.16.*

Polyèdre associé à la géométrie icosaédrique caractérisant le nombre de coordination *12* dans l'ion complexe $[Ce^{III}(NO_3)_6]^{3-}$.

La géométrie réelle du complexe $[Ce^{IV}(NO_3)_6]^{2+}$ est en fait très proche de l'icosaèdre (groupe de symétrie $\mathbf{T_h}$).

L'intérêt pour ce type de complexes est justifié par l'absence de la séparation énergétique des orbitales *d* dans un champ icosaédrique.

- Dans $[U(BH_4)_4]$ l'uranium a le nombre de coordination égal à **14**:
  - ✓ quatre des six anions $BH_4^-$ entourant chaque centre métallique (à l'état solide) sont attachés par deux atomes et ils utilisent les autres deux pour ponter des atomes d'uranium voisins;
  - ✓ deux anions $BH_4^-$ supplémentaires sont attachés à l'uranium par trois atomes d'hydrogène;
  - ✓ par suite, le polyèdre de coordination idéalisé délimité par les quatorze atomes qui représentent le premier voisinage du centre métallique est une ***antiprisme hexagonale dipyramidée***.

◆ ***Préférences stéréochimiques***

Certains aspects des *préférences stéréochimiques* de quelques ions métalliques appartenant à la série ***3d*** sont présentés dans le tableau III.2:

*Tableau III.2.* Préférences stéréochimiques de certains ions métalliques de la série ***3d***.

| Ion métallique | Fréquences d'apparition des nombres et géométries de coordination |
|---|---|
| Cr(III) | 6(OC-6) >> 5 et autres (très rares) |
| Fe(III) | 6(OC-6) > 5 < 4(T-4) ≅ 7 |
| Co(II) | 6(OC-6) > 4(T-4) > 5 > 4(SP-4) |
| Co(III) | 6(OC-6) >>> 5; (autres – inconnues) |
| Ni(II) | 6(OC-6) > 4(SP-4) > 4(T-4) ≅ 5 |
| Cu(II)* | 6(OC-6) ≅ 5 ≅ 4(SP-4) ≅ 4(T-4) |

- Les combinaisons complexes du cuivre (II) présentent des stéréochimies plus compliquées; pour la majorité des cas, survient une distorsion des géométries ci-dessus mentionnées.

Le tableau III.3 résume les nombres et les géométries de coordination les plus communes de certains centres métalliques.

*Tableau III.3*. Géométries de coordination les plus communes des certains centres métalliques.

| $d^0$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Sc$^{III}$** | **Ti$^{IV}$** | **V$^{V}$** | **Cr$^{VI}$** | **Mn$^{VII}$** | |
| OC-6 | T-4<br>OC-6 | T-4<br>OC-6 | T-4 | T-4 | |
| **Y$^{III}$** | **Zr$^{IV}$** | **Nb$^{V}$** | **Mo$^{VI}$** | **Tc$^{VII}$** | **Ru$^{VIII}$** |
| SA-8 | T-4<br>OC-6 | NC 4-9<br>variable | T-4<br>OC-6 | T-4 | T-4 |
| **La$^{III}$** | **Hf$^{IV}$** | **Ta$^{V}$** | **W$^{VI}$** | **Re$^{VII}$** | **Os$^{VIII}$** |
| NC 4-11 | PBP-7<br>+variable | variable | T-4<br>OC-6 | T-4<br>+variable | T-4 |
| $d^1$ | | | | | |
| **Ti$^{III}$** | **V$^{IV}$** | **Cr$^{V}$** | **Mn$^{VI}$** | | |
| OC-6 | T-4<br>OC-6<br>SPY-5<br>($VO^{2+}$) | T-4<br>OC-6 | T-4 | | |
| | **Nb$^{IV}$** | **Mo$^{V}$** | **Tc$^{VI}$** | **Ru$^{VII}$** | |
| | OC-6 | NC=8 | OC-6 | T-4 | |
| | | **W$^{V}$** | **Re$^{VI}$** | **Os$^{VII}$** | |
| | | NC = 8 | OC-6 | T-4 | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ***$d^2$*** | | | | |
| **Ti$^{II}$** | **V$^{III}$** | **Cr$^{IV}$** | **Mn$^{V}$** | **Fe$^{VI}$** |
| OC-6 | T-4<br>OC-6 | T-4<br>OC-6 | T-4 | T-4 |
| | | | **Tc$^{V}$** | **Ru$^{VI}$** |
| | | | OC-6 | OC-6 |
| | | | **Re$^{V}$** | **Os$^{VI}$** |
| | | | OC-6 | T-4 |
| ***$d^3$*** | | | | |
| | | **Cr$^{III}$** | **Mn$^{IV}$** | |
| | | OC-6 | OC-6 | |
| | | **Mo$^{III}$** | **Tc$^{IV}$** | |
| | | OC-6 | OC-6 | |
| | | **W$^{III}$** | **Re$^{IV}$** | |
| | | OC-6 | OC-6 | |
| ***$d^4$*** | | | | |
| | | **Cr$^{II}$** | **Mn$^{III}$** | **(Fe$^{IV}$)** |
| | | OC-6 (dist) | OC-6 | OC-6 |
| | | | **Tc$^{III}$** | **Ru$^{IV}$** |
| | | | OC-6 | OC-6 |
| | | | **Re$^{III}$** | **Os$^{IV}$** |
| | | | OC-6<br>TP-6 | OC-6 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $d^5$ | | | | |
| $\mathbf{Cr^{I}}$ | $\mathbf{Mn^{II}}$ | $\mathbf{Fe^{III}}$ | $\mathbf{Co^{IV}}$ | |
| OC-6 | T-4<br>***OC-6*** | T-4<br>***OC-6*** | OC-6 | |
| | | $\mathbf{Ru^{III}}$ | $\mathbf{Rh^{IV}}$ | |
| | | OC-6 | OC-6 | |
| | $\mathbf{Re^{II}}$ | $\mathbf{Os^{III}}$ | $\mathbf{Ir^{IV}}$ | |
| | OC-6 | OC-6 | OC-6 | |
| $d^6$ | | | | |
| $\mathbf{Cr^{0}}$ | $\mathbf{Mn^{I}}$ | $\mathbf{Fe^{II}}$ | $\mathbf{Co^{III}}$ | |
| OC-6 | OC-6 | T-4<br>***OC-6*** | OC-6 | |
| $\mathbf{Mo^{0}}$ | | $\mathbf{Ru^{II}}$ | $\mathbf{Rh^{III}}$ | $\mathbf{Pd^{IV}}$ |
| OC-6 | | OC-6 | OC-6 | OC-6 |
| $\mathbf{W^{0}}$ | $\mathbf{Re^{I}}$ | $\mathbf{Os^{II}}$ | $\mathbf{Ir^{III}}$ | $\mathbf{Pt^{IV}}$ |
| OC-6 | OC-6<br>TB-5 | OC-6 | OC-6 | OC-6 |
| $d^7$ | | | | |
| | | $\mathbf{Fe^{I}}$ | $\mathbf{Co^{II}}$ | $\mathbf{Ni^{III}}$ |
| | | OC-6 | T-4<br>OC-6 | TB-5<br>OC-6<br>(dist) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $d^8$ | | | |
| **Co$^{I}$** | **Ni$^{II}$** | **Cu$^{III}$** | |
| TB-5 | SP-4<br>OC-6 | SP-4<br>OC-6 | |
| **Rh$^{I}$** | **Pd$^{II}$** | **Ag$^{III}$** | |
| SP-4 | SP-4 | SP-4 | |
| **Ir$^{I}$** | **Pt$^{II}$** | **Au$^{III}$** | |
| SP-4 | SP-4 | SP-4 | |
| $d^9$ | | | |
| | **Ni$^{I}$** | **Cu$^{II}$** | |
| | T-4 | T-4<br>SP-4<br>TB-5 | |
| | **Pd$^{I}$** | **Ag$^{II}$** | |
| | SP-4 | SP-4 | |
| | | **Au$^{II}$** | |
| | | SP-4 | |
| $d^{10}$ | | | |
| | **Ni$^{0}$** | **Cu$^{I}$** | **Zn$^{II}$** |
| | T-4 | T-4 | T-4 |
| | | **Ag$^{I}$** | **Cd$^{II}$** |
| | | L-2<br>T-4 | OC-6 |
| | | **Au$^{I}$** | **Hg$^{II}$** |
| | | L-2 | L-2 |

On doit faire l'observation que les informations données dans le tableau III.3. doivent être regradées seulement comme un guide de la réalité.

Dans les chapitres suivants, les facteurs qui décident la stéréochimie des métaux dans leurs composés de coordination seront analysés dans les termes des structures électroniques.

En conclusion:

Les nombres et les géométries de coordination dans les complexes sont une conséquence du fait que la formation de ces composés est, en fait, un processus de **“reconnaissance moléculaire”** entre le centre métallique (*substrat*) et les ligands (*récepteurs*):

- ✓ les centres métalliques décideront la coordinence suivant leurs propres algorithmes de coordination (respectivement leurs préférences stéréochimiques);
- ✓ d'autre côté, le “design” adéquat des ligands peut *imposer* aux centres métalliques des géométries de coordination non – caractéristiques.

## IV.

# RÈGLES DE NOMENCLATURE DES COMPOSÉS DE COORDINATION

Les règles d'écriture des formules et de dénomination des composés de coordination ont été codifiées par la comission de nomenclature de chimie inorganique de l'*Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée* (*UICPA*) et elles sont revues périodiquement.

### Ecriture des formules

L'ordre d'ecriture des symboles des espèces formant un composé complexe est le suivant:

**[①noyau (②ligands ioniques) (③ligands neutres)]**

①: avec éventuellement son nombre d'oxydation;

②, ③: ordre alphabétique des atomes coordinateurs.

Exemples:

- ✓ $[Pt^{II}Cl_2(NH_3)(H_2O)]$
- ✓ $K_3[Fe^{II}(CN)_5(CO)]$
- ✓ $[Al(H_2O)_6]Cl_3$

Noter:

- ➢ *l'ordre* ***cation-anion*** (règle générale, la même que pour les composés binaires ioniques);
- ➢ les marques limites [( )], éventuellement {[( )]}.

## Dénomination des composés

L'ordre de dénomination des composantes est:

| ① **noms des ligands** ② **nom du noyau** |
|---|

①: ordre alphabétique des noms sans tenir compte d'affixe;

②: désinence – *ate* pour un anion complexe.

Pour les composés mentionnés ci-dessus:

- ✓ ammineaquadichloroplatine II;
- ✓ carbonylpentacianoferrate II (ou 3-) de potassium;
- ✓ chlorure de hexaaquaaluminium.

Noter:

- les complexes non-ioniques (ou moléculaires) sont denommés par un seul mot;
- des préfixes tels que *cis, trans; mer, fac* sont utilisés dans le cas de l'isomérie;
- les noms des ligands: $NH_3$: *ammine*, $H_2O$: *aqua*, $Cl^-$: *chloro*, $NO^+$: *nitrosyle*, $NO_2^+$: *nitryle*, $CN^-$: *ciano* etc; les ligands anioniques ont la terminaison *o*;
- des préfixes tels que di-, tri-, tétra-, penta-, hexa- etc. sont utilisés pour spécifier le nombre des ligands d'un certain type;
- dans le cas d'un ligand à double fonction l'atome coordinateur est spécifié par son symbole;

  par exemple:

  $(NH_4)_3[Cr(NCS)_6]$: hexathiocianato-N-chromate III d'ammonium;
- un groupe de pontage est signalé par la lettre $\mu$;

  par exemple:

  $[Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$: tétra -μ – acétatodiaquadicuivre II;
- une structure en chaîne est signalée par le symbole *catena*;

  par exemple:

  $[(CuCl_3)_n]^{n-}$: anion catena μ chlorodichlorocuprate II.

# V.

# LIAISON CHIMIQUE DANS LES COMPOSÉS DE COORDINATION

Toute théorie (ou modèle) de la liason chimique dans les composés de coordination doit expliquer ***l'existence*** et ***la stabilité*** de ces composés et certaines de leurs ***propriétés***, telles que: *la stéréochimie*, *les spectres électroniques* (respectivement la *couleur*), *le comportement magnétique*, *la réactivité*.

L'évolution des conceptions théoriques concernant la liaison chimique dans les composés complexes a marqué les suivantes étapes significatives:

- Théorie de la coordination de Werner
- Théorie électronique de la valence
- Théorie (modèle) du lien de valence (TLV)
- Théorie du champ cristallin (TCC)
- Théorie du champ des ligands (TCL)

Ces théories seront présentées dans ce qui suit.

## Théorie de la coordination de Werner

Des composés considérés à présent "composés de coordination" (ou "composés complexes") sont connus depuis plus de 150 ans, mais aucune justification valable pour leur formation n'a pas été fournie avant la théorie intuitive que Alfred Werner a formulé en 1893; rappelons qu'à l'époque l'électron, le fondament de tous les modèles modernes de la liason chimique, n'était pas encore connu; d'ici le caractère intuitive de la théorie de Werner qui, en dépit de ses limites, est à la base des modèles modernes concernant la liaison chimique dans les combinaisons complexes.

Les prédécesseurs de Werner avaient essayé, sans succès, d'expliquer la formation des combinaisons complexes à l'aide de la théorie classique de la valence. Les combinaisons complexes ("d'ordre supérieur") depassaient les limites de cette théorie, étant donné que le nombre des groupements attachés au centre métallique était supérieur au celui correspondant à sa valence classique dans des composés usuels, dits "simples" (par exemple $[Fe(CN)_6]^{3-}$, alors que la valence usuelle du fer est II ou III).

La théorie de Werner avance deux *postulats* fondamentaux:

- Les métaux ont deux types de valence:

  La ***valence primare***, *non-dirigée*, pouvant être satisfaite seulement par des ions négatifs (dans des composés "simples", sels, par exemple, tel $CrCl_3$); dans la terminologie moderne cette valence correspond à l'***état (nombre) d'oxydation*** du métal.

  La ***valence secondaire***, responsable pour la combinaison des *molécules ayant une existence indépendente*, par exemple par l'addition du $NH_3$ à $CrCl_3$, avec la formation d'un composé dont la formule, $CrCl_3 \cdot 6NH_3$, correspond, en fait, à une *répartition* des particules entre une *sphère intérieure (de coordination*, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, formée avec la contribution de la *valence secondaire* du $Cr^{3+}$) et une *sphère extérieure* (dans la formation de laquelle est impliquée la *valence primaire* du $Cr^{3+}$), donc $[Cr(NH_3)_6]^{3+}3Cl^-$; dans la terminologie moderne la valence secondaire correspond au ***nombre de coordination***.

- Par opposition à la valence primaire, qui est non-dirigée, ***la valence secondaire est dirigée*** en esapce, conduisant à un ***arrangement géométrique*** défini; Werner assume que *six* valences secondaires sont dirigées *octaédriquement*. C'est Werner donc qui introduit pour la première fois les *représentations spatiales* dans la chimie inorganique.

Par voie expérimentale (déterminations de *conductibilité électrique* des combinaisons complexes et de *réactivité* des ions répartis dans les deux sphères) Werner conclut que les interactions correspondantes à la valence *secondaire*, assurant la cohésion de la sphère de coordination, sont *plus fortes* que celles établies entre cette sphère et les particules composant la sphere extérieure; par conséquence, seulement les ions situés à l'extérieur de la sphère de coordination seront vraiment *ionisables* (en solvants polaires). Par exemple:

- Des différents composés générés par la "combinaison" entre $CrCl_3$ et $NH_3$, ayant, tous, les mêmes valeurs de la valence primaire (+III), respectivement secondaire (VI) du chrome présentent les particularités suivantes:

$$[Cr(NH_3)_6]^{3+}\ 3Cl^- + 3Ag^+ \longrightarrow 3AgCl \text{ ; électrolyte;}$$

$$[CrCl\,(NH_3)_5]^{2+}\ 2Cl^- + 2Ag^+ \longrightarrow 2AgCl \text{ ; électrolyte;}$$

$$[CrCl_2\,(NH_3)_4]^+\ Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl \text{ ; électrolyte;}$$

$$[CrCl_3\,(NH_3)_3] + Ag^+ \xrightarrow{\times} \text{ ; non-électrolyte.}$$

- Dans une série de composés du platine (IV), caractérisés par une répartition différente des molécules d'ammoniaque et des anions chlorure entre les sphères de coordination et d'ionisation, l'évolution de la coductibilité électrique molaire ($\lambda$, $\Omega^{-1}cm^2 \cdot mol^{-1}$) est en accord avec le nombre des ions (porteurs de charge) théoriquement prevu pour chacun des composés, dans l'acception que les anions attachés directement au centre métallique (dans la sphère de coordination) ne sont pas ionisables en solution aqueuse:

| Composés | | Nombre ions |
|---|---|---|
| $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ | **a** | 5 |
| $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$ | **b** | 4 |
| $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$ | **c** | 3 |
| $[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$ | **d** | 2 |
| $[PtCl_4(NH_3)_2]$ | **e** | 0 |
| $K[PtCl_5(NH_3)]$ | **f** | 2 |
| $K_2[PtCl_6]$ | **g** | 3 |

*Tableau V.1*

Nombre d'ions dans une série de composés complexes de Pt(IV)

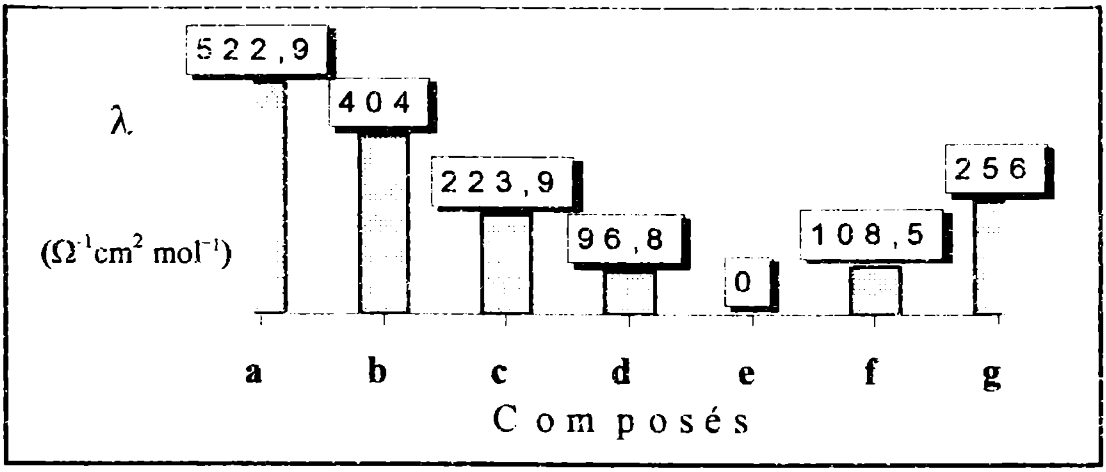
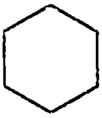
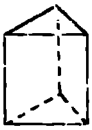
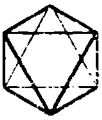


*Figure V.1.* Conductibilités électriques molaires (en solutions aqueuses) des composés contenus dans le tableau V.1.

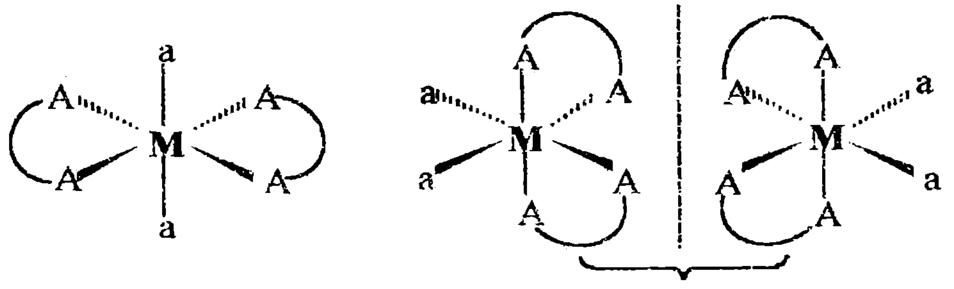
Les arguments que Werner a avancé pour placer sa théorie intuitive sur des bases expérimentales fermes sont encore plus diverses. À l'aide du phénomène d'*isomérie* et des réactions des complexes *hexacoordinés* il a offert un nombre si impressionnant de preuves pour la configuration ***octaédrique***, que cette configuration a été généralement acceptée avant qu'elle soit confirmée par les méthodes modernes d'investigation de la structure.

Ainsi, une telle preuve découle de la comparaison du nombre des isomères théoriquement déduits pour des différentes géométries hypothétiquement attribuables dans le cas d'une série de complexes hexacoordinés (hexagone, prisme triangulaire et octaèdre) et le nombre réel de ces isomères, confirmés par voie expérimentale. Par exemple:

- Dans le cas des complexes hexacoordinés ayant seulement des ligands monodentates, $[\mathbf{Ma_nb_{(6-n)}}]$:

| Complexe | Nombre d'isomères | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Théorique | | | Réel |
| |  |  |  | |
| $[\mathbf{Ma_5b}]$ | 1 | 1 | **1** | **1** |
| $[\mathbf{Ma_4b_2}]$ | 3 | 3 | **2** | **2** |
| $[\mathbf{Ma_3b_3}]$ | 3 | 3 | **2** | **2** |

- À partir des deux composés du Co(III) obtenus par S. M. Jörgensen, ayant la même composition, ($Co(en)_2Cl_3$) mais des couleurs différentes, Werner suppose que ces deux composés représentent les deux ***stéréomères*** (I et II) correspondants au complexe $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ (du type $[\mathbf{M(AA)_2a_2}]$) et que la séparation de l'un de ces deux isomères en *antipodes optiques* confirmerait leur géométrie octaédrique:



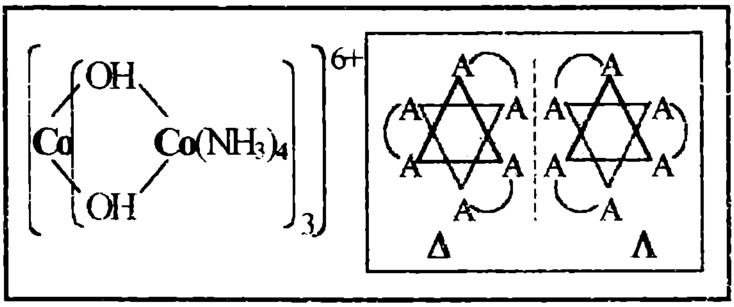
**(I)** **(II)**

*Figure V.2*. Isomères d'un complexe $[M(AA)_2a_2]$.

C'est en 1911 (18 ans après l'élaboration de sa théorie) que Werner réalise, pour une combinaison de ce type ( *cis*- $[Co(en)_2(NH_3)Cl]X_2$), la première séparation en antipodes optiques.

- Afin de répondre au scepticisme que certains de ses critiques manifestaient à l'égard de la relation entre l'arrangement octaédrique des complexes (tels que $[Co(en)_3]Cl_3$) et leur activité optique, Werner a préparé et séparé en antipodes optiques un composé contenant une séquence du type $[Co(AA)_3]$ et qui ne contenait, en échange, aucun atome de carbone (considéré, à l'époque, l'unique source d'activité optique):

*Figure V.3.*
Énantiomères de $\{Co[Co(OH)_2(NH_3)_4]_3\}^{6+}$



- Suivant des raisonnements similaires, pour des complexes du type $[Ma_2b_2]$ de Pt(II) et Pd(II) Werner propose une géométrie ***plane-carrée***, qui a été ensuite confirmée à l'aide des méthodes modernes d'investigation.

En somme, la théorie de Werner (Pris Nobel en 1913) a dépassé largement son époque; dans ses lignes générales elle reste valable jusqu'à nos jours et des notions fondamentales, telles que ***valence secondaire*** et ***nombre de coordination*** ont été justifiées ultérieurement par les modèles quantiques de la liaison chimique dans les composés complexes.

Avant de continuer la présentation des théories sur la liaison chimique dans les composés complexes, remarquons que les conceptions concernant **la nature** de cette liaison ont oscillé, durant le temps, entre des modèles-limite; ainsi, les liaisons assurant la cohésion des composés complexes ont été considérées:

- soit *covalentes* du type *donneur - accepteur* (*liaison* ***dative*** entre le centre métallique, *acide de Lewis* et les ligands, *bases de Lewis*), modèle proposé par Sidwick en 1927;
- soit *essentiellement ioniques* (***théorie du champ cristallin***).

En continuant les modèles de Lewis et Sidwick sur la liaison covalente L.Pauling propose, pour expliquer la structure des combinaisons complexes, la ***théorie du lien de valence***. L'aspect le plus important de la théorie de Sidwick, qui sera appliqué dans les modèles suivants est l'idée que, dans une liaison métal – ligand, la paire d'électrons est fournie *intégralement* par l'un des parténaires, le ligand.

## Théorie du lien de valence

La valeur de cette théorie est donnée par le fait qu'elle a reussi d'expliquer dans une manière satisfaisante (jusqu'à un certain point) deux des propriétés fondamentales des combinaisons complexes (*la stéréochimie* et *le comportement magnétique*), ce qui justifie le succès qu'elle a réputé pendant plus de deux décennies. Selon cette théorie:

- La nature de la liaison métal – ligand est ***covalente*** du type ***donneur - accepteur*** (coordinative).
- Le centre métallique utilise dans les liaisons du type σ (M → L) un nombre d'orbitales atomiques *vacantes* numériquement égal à son nombre de coordination dans le complexe; l'existence de ces orbitales vacantes, énergétiquement équivalentes et conduisant à des liaisons plus fortes que les orbitales "pures" est justifiée à l'aide du ***modèle de l'hybridation*** des orbitales du centre métallique.

Dans la figure V.4 sont représentés les types d'orbitales atomiques ***s, p, d*** "pures" formant la couche de valence des centres métalliques du type *d* et, par suite, pouvant conduire à des orbitales hybrides:

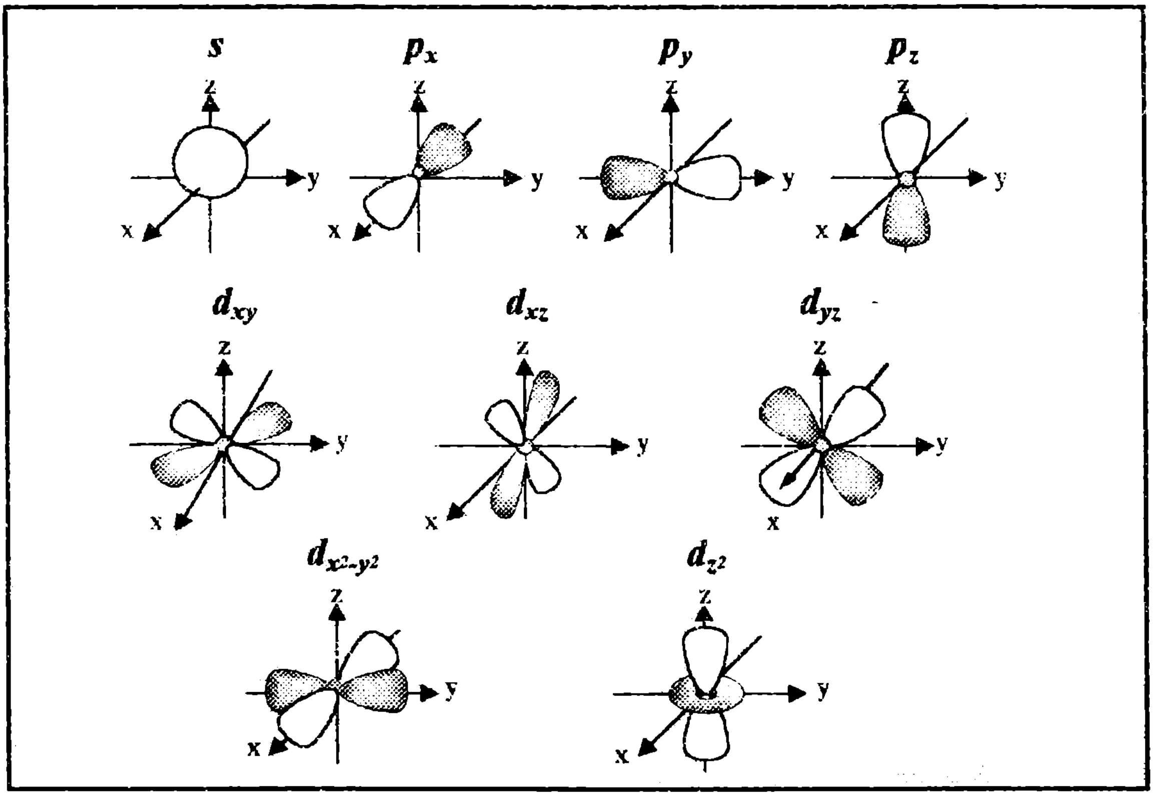


*Figure V.4.* Orbitales atomiques *s, p, d*.

Rappelons certains aspects concernant les *distributions spatiales* de ces fonctions d'onde, données par leurs composantes angulaires $A_{(l)}$:

$A_{(l)} = x^a y^b z^c / r^l$, où : $l$: nombre quantique secondaire (orbitale);
$x, y, z$: coordonnés rectangulaires;
$r$: distance de l'origine, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

- Pour une orbitale ***s***, $l = 0$, $A_{(l)} = 1$, donc elle n'aura pas une dépendance angulaire, étant complètement définie par sa fonction radiale R(r); la distribution de la fonction d'onde est sphérique.
- Dans le cas des orbitales ***p***, $l = 1$, les fonctions angulaires $A_{(l)}$ seront $x/r$, $y/r$ $z//r$, correspondant aux orbitales $p_x, p_y, p_z$, chacune ayant deux lobes, dont les *plans nodaux* sont $yz$ ($x = 0$), $xz$ ($y = 0$), et $xy$ ($z = 0$).
- Les solutions $A_{(l)}$ possibles pour la valeur 2 du nombre quantique secondaire (orbitales ***d***) sont:

$$x^2/r^2,\ y^2/r^2,\ z^2/r^2,\ xy/r^2,\ xz/r^2,\ yz/r^2$$

  - Les dernières trois de ces solutions ($xy/r^2$, $xz/r^2$, $yz/r^2$) correspondent aux orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$ (dont les valeurs $A_{(l)}$ maximales sont situées sur les diagonales des plans de définition, les plans nodaux, deux pour chacune orbitale, étant, respectivement, $d_{xy}$: $x = 0, y = 0$; $d_{xz}$: $x = 0, z = 0$; $d_{yz}$: $y = 0, z = 0$, ce qui correspond à 4 lobes / orbitale). Une comparaison des fonctions $A_{(l)}$ des types $x/r$ (orbitale $p_x$) et $xy/r^2$ (orbitale $d_{xy}$) relève les différences concernant la position des *valeurs maximales* des fonctions angulaires, les *plans nodaux*, le *nombre* et le *signe des lobes* des orbitales $p_x$, $p_y$, $p_z$, respectivement $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$ (figure V.5):

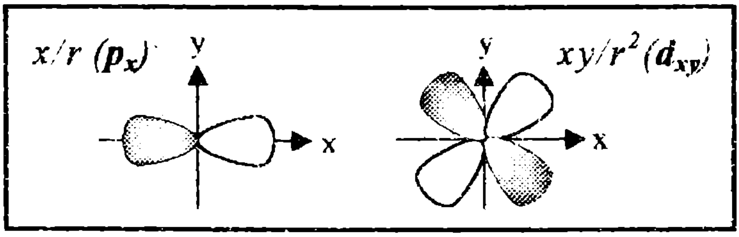


*Figure V.5.* Orbitales atomiques $p_x$ *et* $d_{xy}$.

  - Les premières trois solutions de la fonction angulaire $A_{(l)}$ ($x^2/r^2$, $y^2/r^2$, $z^2/r^2$) peuvent générer trois combinaisons linéaires: l'une doit représenter l'orbitale sphérique ***s*** et les autres deux, orthogonales, correspondent aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$:

| | |
|---|---|
| orbitale ***s***: | $x^2/r^2 + y^2/r^2 + z^2/r^2 = 1$ |
| orbitale $d_{x^2-y^2}$: | $x^2/r^2 - y^2/r^2$ |
| orbitale $d_{z^2}$ ($d_{2z^2-x^2-y^2}$): | $(z^2/r^2 - x^2/r^2) + (z^2/r^2 - y^2/r^2)$ |

Les expressions des fonctions angulaires des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ relèvent (voir figure V.6):

- ✓ par opposition aux orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$, les *valeurs maximales* des fonctions angulaires des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ sont situées *sur les axes* ($x$, $y$ pour l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et $x$, $y$, $z$ pour l'orbitale $d_{z^2}$);
- ✓ les deux *plans nodaux* délimitant quatre lobes de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ sont définis par l'axe $z$ et les diagonales du plan $xy$;
- ✓ l'orbitale "$d_{z^2}$" est, en fait, $d_{2z^2-x^2-y^2}$ (observons que le terme $-x^2-y^2$ donne le thore de signe $-1$ qui est maximisé dans le plan $xy$).

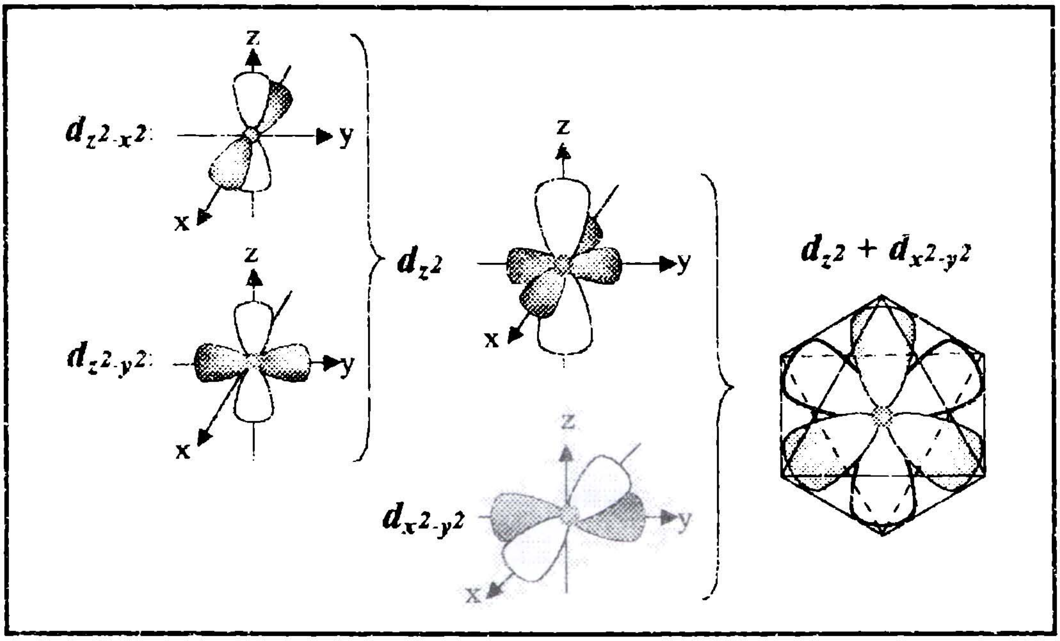


*Figure V.6.* Orbitales atomiques $d_{z^2}$ et $d_{x^2-y^2}$.

C'est important de souligner les différences entre les deux catégories d'orbitales $d$: ($d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$) et ($d_{z^2}$, $d_{x^2-y^2}$), illustrées graphiquement dans la figure V.7 en faisant abstraction du signe des lobes.

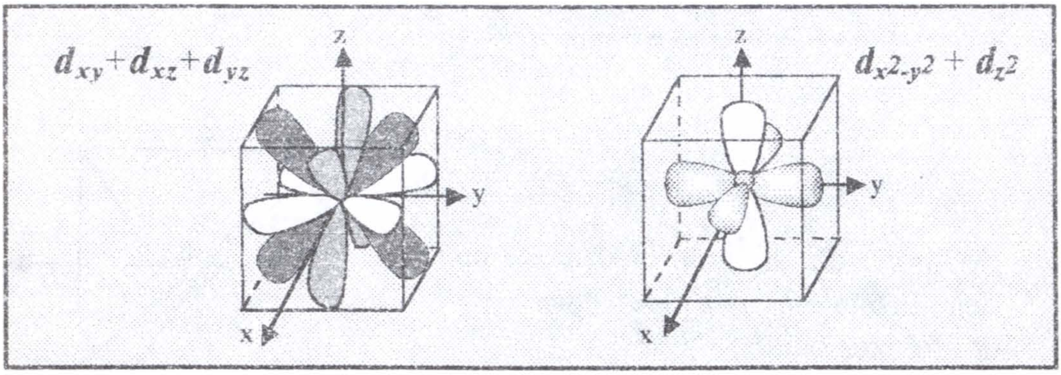


*Figure V.7.* Orientation des fonctions angulaires des deux groupes d'orbitales du type $d$.

On observe que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$, considérées ensemble, sont orientées (c'est à dire qu'elles ont les valeurs maximales des fonctions angulaires) *sur* les axes rectangulaires *x*, *y*, *z*, pendant que les autres trois orbitales *d*, $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$, sont orientées *entre* les axes respectives.

- Les liens σ métal – ligand se forment donc, selon la théorie du lien de valence, par le *recouvrement* des orbitales hybrides vacantes du centre métallique avec les orbitales moléculaires (occupées avec deux électrons) des ligands.
- Les *nombres* et les *géométries de coordination* sont détérminées partiellement par des effets de taille et de charge mais aussi, en grande mésure, par les orbitales disponibles pour la liaison; la stéréochimie du composé sera une conséquence de *l'orientation spatiale* des orbitales hybrides du centre métallique.
- Les orbitales hybrides seront dirigées vers les sommets des polyèdres correspondants à chaque type d'hybridation. La distribution de la fonction d'onde correspond, dans leurs cas, à deux lobes (de dimensions différentes et de signes opposés) /orbitale.

Voilà, par exemple, les positions des ligands (associées à l'orientation des orbitales hybrides) dans les hybridations **tétraédrique** (groupe de symétrie $T_d$) et **octaédrique** (groupe de symétrie $O_h$):

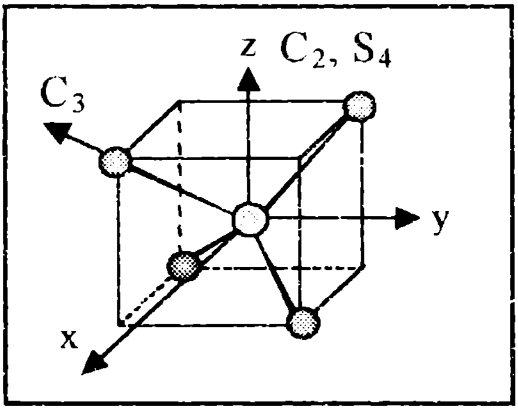
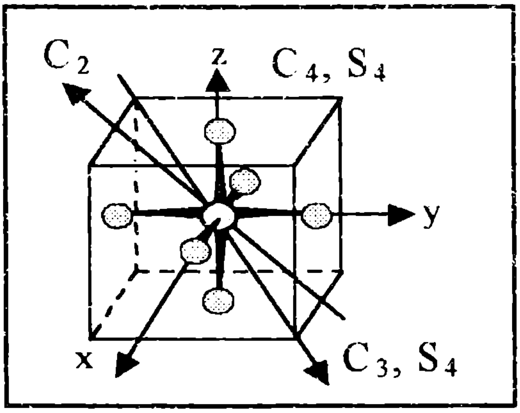


*Figure V.8.*

Positions des ligands et orientation des orbitales hybrides dans des complexes tétraédriques.

*Figure V.9.*

Positions des ligands et orientation des orbitales hybrides dans des complexes octaédriques.



- La nature des orbitales atomiques impliquées dans l'hybridation s'établit par les méthodes de la *théorie des groupes*.

Les représentations (réductibles) $\Gamma_r$, pour lesquelles les orbitales hybrides représentent une base ont les caractères suivants:

Dans le groupe *tétraédrique*:

| $T_d$ | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_r$ | **4** | **1** | **0** | **0** | **2** |

Dans le groupe *octaédriqe*:

| $O_h$ | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2$ | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_r$ | **6** | **0** | **0** | **2** | **2** | **0** | **0** | **0** | **4** | **2** |

Les représentations irréductibles ($\Gamma_{ir}$) composant ces représentations réductibles, les orbitales atomiques ($\Psi_{at}$) constituant les bases de ces représentations, les types d'hybridation du centre métallique et les expressions des orbitales hybrides ($\Psi_{hybr}$) seront:

| **Composés tétraédriques** | |
|---|---|
| $\Gamma_{ir}$ | $A_1 + T_2$, |
| $\Psi_{at}$ (hybtidation) | $s, p_x, p_y, p_z$ ($sp^3$) ou $s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ($sd^3$) |
| $\Psi_{hybr}$ | $\Psi_{(1-4)}$*: $as + bp_x + cp_y + dp_z$ ($sp^3$)<br>$\Psi_{(1-4)}$*: $as + bd_{xy} + cd_{xz} + dd_{yz}$ ($sd^3$) |
| **Composés octaédriques** | |
| $\Gamma_{ir}$ | $A_{1g}+E_g+T_{1u}$ |
| $\Psi_{at}$ (hybtidation) | $s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ($d^2sp^3$) |
| $\Psi_{hybr}$ | $\Psi_{(1-6)}$*: $as + bp_x + cp_y + dp_z + ed_{z^2} + fd_{x^2-y^2}$ |

* Dans un groupe d'orbitales hybrides $\Psi_{(1-4)}$, respectivement $\Psi_{(1-6)}$, les constantes reflétant la contribution des orbitales atomiques dans les expressions des combinaisons linéaires, (a – d), respectivement (a – f) sont différentes.

Par exemple, dans la figure V.10 est illustrée la formation des liaisons $\sigma$ dans le cas de l'ion hydraté $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

L'ion $Ti^{3+}$ a la structure électronique $[Ar]3d^1$; l'hybridation de $Ti^{3+}$ sera octaédrique ($d^2sp^3$); les orbitales qui participent à l'hybridation sont $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ et $4p_z$ (qui recouvrent, à l'état "pure", les axes rectangulaires).

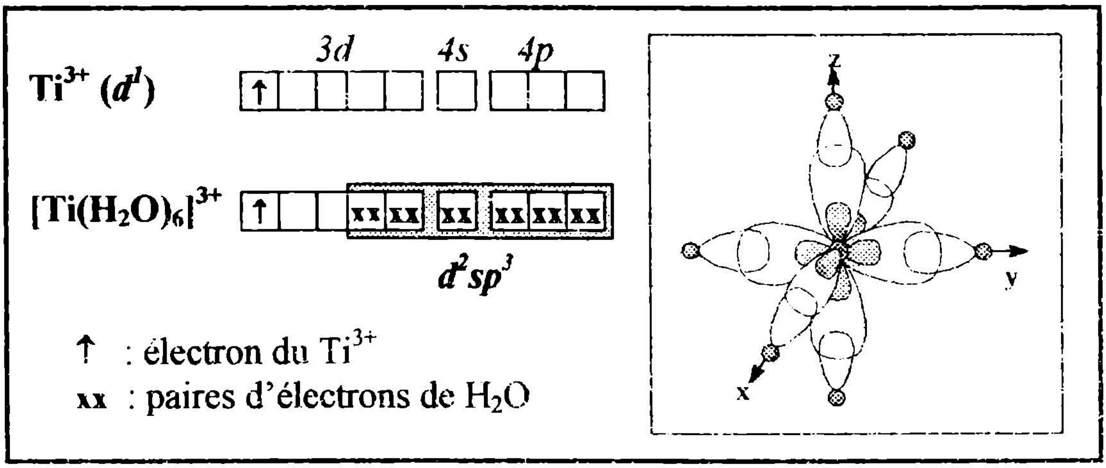


*Figure V.10*. Hybridation $d^2sp^3$ dans le cas de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

- Dans certains cas, entre les centres métalliques et les ligands peuvent s'établir aussi des liaisons du type π.

Les liaisons du type π se forment par le recouvrement des orbitales "pures" (occupées ou vacantes) du centre métallique avec des orbitales ayant une orientation adéquate (vacantes ou occupées) des ligands:

- **M → L** (liens *rétrodatives*) où le donneur est le centre métallique et le ligand est un π accepteur, par exemple $(d^{(2)}{}_{\pi})_M \rightarrow (p^{(0)}{}_{\pi})_L$;
- **M ← L** (liens *datives*) par exemple $(d^{(0)}{}_{\pi})_M \leftarrow (p^{(2)}{}_{\pi})_L$, par le recouvrement des orbitales vacantes du métal avec des orbitales occupées des ligands.

Dans la figure V.11 sont illustrées graphiquement deux possibilités de formation de telles liaisons, respectivement $d_{\pi}$- $p_{\pi}$ et $d_{\pi}$- $d_{\pi}$:

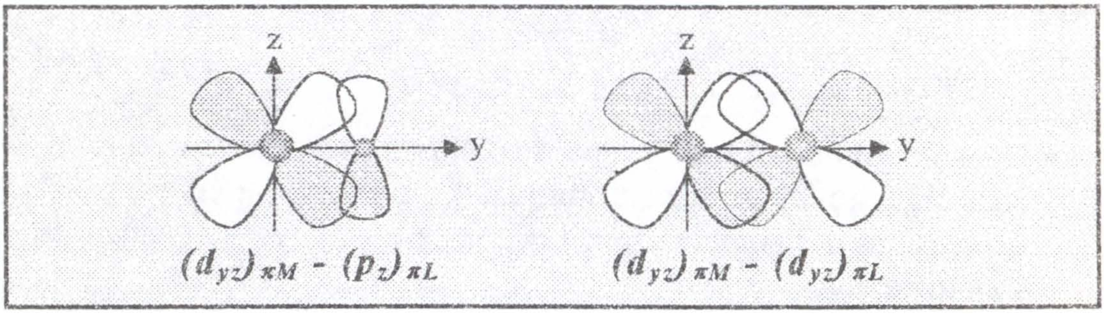


*Figure V.11*. Formation de deux types de liaisons π.

Quelques exemples de complexes (ayant des différents nombres de coordination) dont la structure peut être associée avec les hybridations les plus fréquentes dans les composés des métaux *d* et *f* sont présentés dans le tableau V.2:

*Tableau V.2.* Orbitales hybrides (σ) dans les combinaisons de coordination et orbitales du centre métallique compatibles avec la formation des liaisons **π** fortes.

| NC* | Orbitales hybrides (σ) | Géométrie | Orbitales **π** | Exemples |
|---|---|---|---|---|
| 2 | $sp$ | L-2 | $p^2$, $d^2$ | $[Ag(NH_3)_2]^+$ |
| 3 | $sp^2$ | TP-3 | $p$, $d^2$ | $[Ag(R_3P)_3]^+$ |
| 4 | $sp^3$, $d^3s$ | T-4 | | $Ni(CO)_4$, $MnO_4^-$ |
| 4 | $dsp^2$ | SP-4 | $d^3$, $p$ | $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ |
| 5 | $d_{z^2}sp^3$, $d^3sp$ | TB-5 | $d^2$ | $TaF_5$, $[Ni(Pet_3)_2Br_3]$ |
| 5 | $d_{x^2-y^2}sp^3$, $d^2sp^2$<br>$d^4s$, $d^4p$ | SPY-5 | $d$ | $IF_5$, $[VO(acac)_2]$ |
| 6 | $d^2sp^3$ | OC-6 | $d^3$ | $[PtCl_6]^{2-}$ |
| 6 | $d^5s$, $d^3sp^2$ | TP-6 | | $W(CH_3)_6$ |
| 7 | $d^5sp$, $d^3sp^3$ | PB-7 | - | $[ZrF_7]^{3-}$ |
| 7 | $d^4sp^2$, $d^5p^2$ | STP-7 | - | $NbF_7]^{2-}$ |
| 8 | $d^4sp^3$ | DO-8 | $d$ | $[Mo(CN)_8]^{4-}$ |
| 8 | $d^5p^3$ | SA-8 | - | $Zr(acac)_4$ |
| 8 | $d^3fsp^3$, $d^3f^4s$ | CU-8 | - | $[U(NCS)_8]^{4-}$ |

* NC: nombre de coordination

** Symboles de l'*UICPA* des polyèdres correspondants.

Un succès important de la théorie du lien de valence est la relation qu'elle a établi entre le *type d'hybridation* proposé pour un composé donné et son *comportement magnétique*; ainsi, le modèle a été utilisé pour mettre en accord le nombre des électrons célibataires dans les complexes (et, à partir d'ici, le nombre des orbitales ***d*** que le centre métallique engage dans la formation des liaisons σ) avec les les résultats des mesurements de susceptibilité magnétique. Par exemple:

- Le complexe octaédrique $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ est *paramagnétique*, sa susceptibilité magnétique correspondant à *trois électrons célibataires*. Etant donné que l'ion $Cr^{3+}$ a une structure électronique *$3d^3$*, le comportement magnétique du composé en discution est justifiable par l'hybridation ***$d^2sp^3$*** du centre métallique, avec la contribution des deux orbitales ***3d*** vacantes, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$:

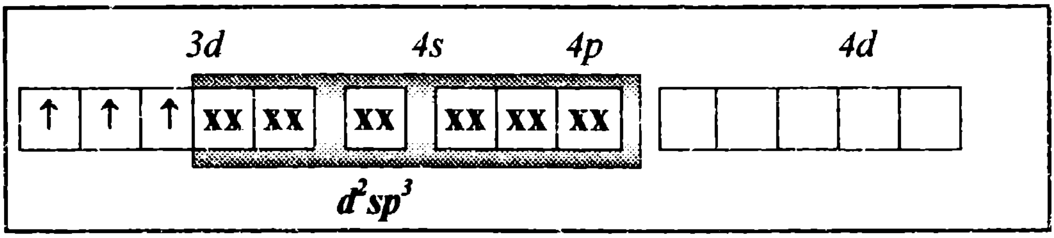


*Figure V.12*. Hybridation $d^2sp^3$ de Cr $^{3+}$ ($3d^3$) dans $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.
(↑: électrons de l'ion métallique; **x**: électrons des ligands)

- Un cation complexe similaire, formé par le centre métallique $Co^{3+}$, ($3d^6$), est *diamagnétique*, ce qui peut être justifié par la distribution électronique suivante:

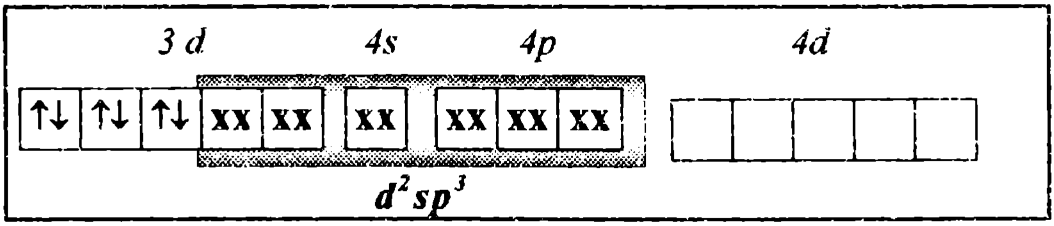


*Figure V.13*. Hybridation $d^2sp^3$ de Co $^{3+}$ ($3d^6$ ) dans $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

- Le même centre métallique forme avec $F^-$ l'anion complexe octaédrique $[CoF_6]^{3-}$, *paramagnétique*, la susceptibilité magnétique correspondant à *quatre électrons célibataires*; la conclusion suggérée par TLV serait que les orbitales vacantes du type ***d*** du métal qui participeront à l'hybridation appartiennent à la couche électronique suivante, ayant donc le nombre quantique principal égal à 4, ainsi que l'hybridation sera ***$sp^3d^2$***:

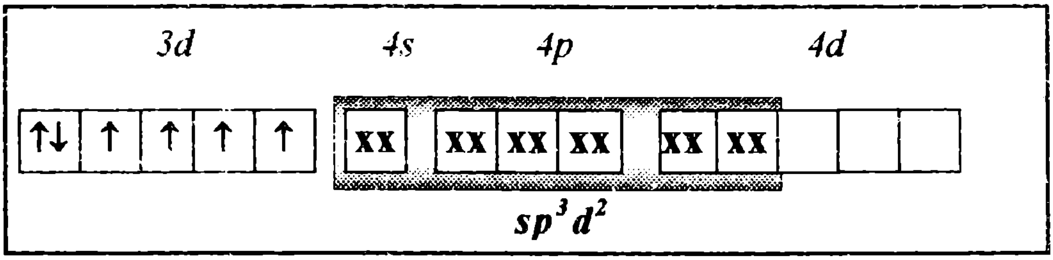


*Figure V.14*. Hybridation $sp^3d^2$ de Co $^{3+}$ ($3d^6$ ) dans $[CoF_6]^{3-}$.

En fait, la liaison est *prépondérant ionique* et la distribution électronique reste la même que dans l'ion métallique libre.

Pauling explique le magnétisme différent des complexes de mêmé géométrie d'un ion métallique avec des ligands dont le **caractère** $\sigma$ – **donneur** est différent dans la manière suivante:

Les ligands avec un *caractère* $\sigma$*–donneur très marqué* déterminent le *couplage* des électrons dans les orbitales de valence ***d***, avec la *diminution du nombre des électrons célibataires* (du spin total du système); le caractère *covalent* des liaisons métal–ligand sera marqué.

- ➢ Si les ligands ont un caractère $\sigma$*–donneur faible*, ou les atomes donneurs ont une électronégativité élevée, l'arrangement des électrons *d* correspondant à l'atome métallique non-coordiné ne sera pas perturbé et la liaison métal – ligand sera prédominant *électrostatique*, raison pour laquelle Pauling appele ce type de composés ”*complexes ioniques*”, par opposition aux ”*complexes covalents*” qu'il cosidérait ceux du cas précédent. C'est donc un *critère magnétique du type de liaison*.
- ➢ En notant les dénominations que Pauling a attibué à ces deux catégories de complexes, remarquons que celles de complexes *”bas spin”*, respectivement *”haut spin”* sont plus adéquates, parce qu'elles décrivent la population des orbitales ***d*** telle qu'elle est indiquée par les propriétés magnétiques, sans aucune considération sur la nature de la liaison.

Un exemple très suggestif de relation qu'on peut établir entre la nature des ligands, les propriétés magnétiques et la géométrie de coordination est fourni par les complexes du nickel (II), [Ar]$3d^8$(voir figure V.15):

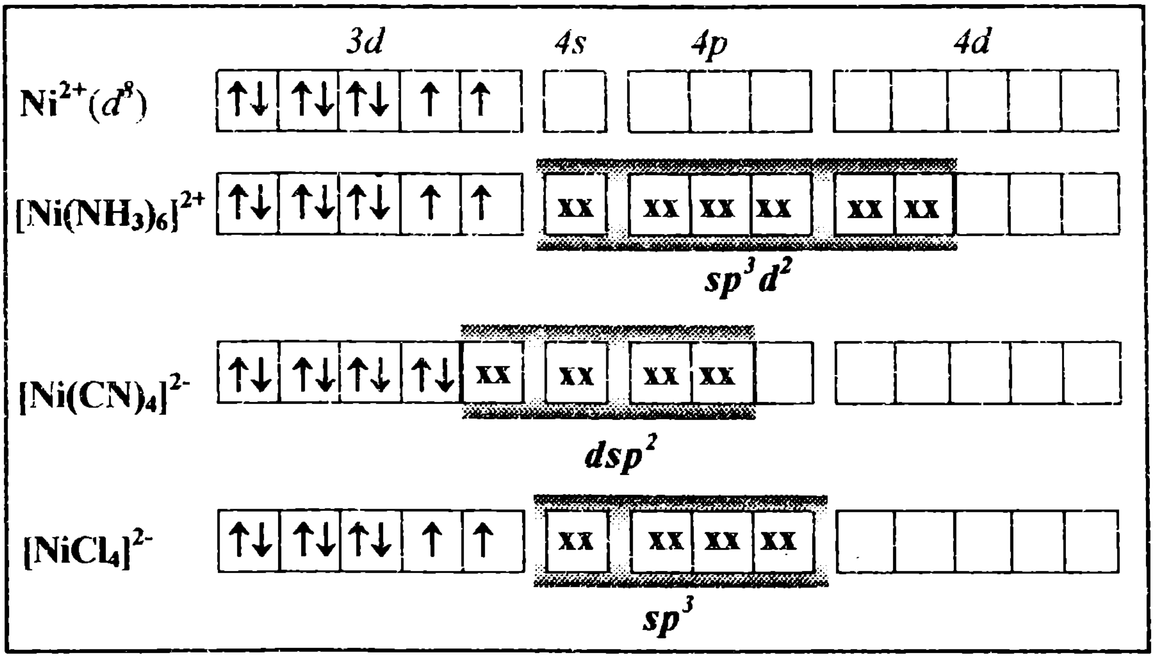


*Figure V.15*. Quelques complexes de Ni$^{2+}$ ($d^8$).

Le schéma précédent a la suivante base expérimentale:

- ✓ avec des ligands tels que $H_2O$ et $NH_3$, Ni(II) forme des complexes *octaédriques, paramagnétiques* (ce qui suggère une hybridation $sp^3d^2$);
- ✓ avec des ligands dont le caractère σ – donneur est fort, les complexes *diamagnétiques* formés seront *tétracoordinés*, leur géométrie étant *plane-carrée* (hybridation $dsp^2$ du centre métallique);
- ✓ lorsque les complexes *tétracoordinés* du nickel divalent sont *paramagnétiques*, leur géométrie sera *tétraédrique* ($sp^3$), ce qui signifie que les ligands n'ont pas déterminé un réarrangement des électrons dans la couche *3d* de l'ion métallique.

On doit souligner que, en dépit des limites de la théorie du lien de valence, le comportement diamagnétique des composés de coordination du nickel (II) reste, même aujourdhui, en absence des déterminations structurales plus raffinées, le critère le plus sûr pour l'attribution de la géométrie plane-carrée.

La même justification, respectivement l'existence d'une orbitale *d* rendue vacante par réarrangement, peut être considérée valable dans le cas des complexes plans-carrés qui sont communs pour d'autres ions ayant la structure électronique ($d^8$), tels que $Pd^{2+}$, $Pt^{2+}$, $Au^{3+}$, $Rh^+$, $Ir^+$.

Mais une telle explication est, évidemment, insatisfaisante dans le cas de $Cu^{2+}$ ($d^9$), dont les complexes sont souvent plans aussi; l'interprétation proposée, dans les termes de cette théorie, pour la structure plane, considérant les complexes "ioniques", ou formés avec la participation des orbitales *4d*, est infirmée par leur grande stabilité et par le fait que la liaison ne semble pas différente par rapport aux celles existentes dans les composés similaires de Ni(II).

D'ailleurs, l'absence d'une justification satisfaisante de la liaison dans des "complexes ioniques" très stables est une limite majeure de la théorie du lien de valence; de plus, les spectres d'absorbtion et d'autres propriétés impliquant des états excités ne sont pas traitées dans une manière adéquate dans les termes de cette théorie.

Pourtant, des idées telles que l'hybridation des orbitales atomiques du métal (réformulée, plus tard, dans les termes de la symétrie) autant que celles concernant le caractère donneur – accepteur de la liason métal – ligand et la possibilité de formation des liasons π ont été valorifiées dans les théoriesultérieures. De toute façon, l'étude de cette théorie représente un premier contact très utile avec les modèles modernes concernant la liaison chimique dans les composés de coordination.

## Théorie du champ cristallin

Cette théorie a été construite comme un premier modèle destiné à justifier les différences spectrales observées, dans les années 1920, entre les matrices cristallines et les ions libres (à l'état gazeux) les composant.

L'idée centrale de cette théorie est extrêmement simple:

- Dans les *ions libres*, tous les électrons (mais, pour notre intérêt particulier, ceux "périphériques" ou "de valence", respectivement ceux qui ne sont pas électrons de coeur") sont le sujet de *trois contraintes énergétiques*:
  - ✓ ils possèdent de l'énergie cinétique;
  - ✓ ils sont attirés par le noyau;
  - ✓ ils se repoussent mutuellement.
- Dans un *reseau cristallin*, où un ion est entouré par autres ions) les électrons de chaque ion seront soumis à des *contraintes supplémentaires*: ils seront affectés par le *champ électrique non-sphérique* généré par les autres ions; ce champ électrique a été nommé "***champ cristallin***".

Dans les composés de coordination les ions "centraux" sont des *cations* métalliques et les "particules" les entourant sont les *ligands* (qui peuvent être considérés donneurs d'électrons, étant en fait, très fréquemment, des anions); par conséquent:

- ✓ dans la manière la plus simplifiée, le *champ cristallin* est vu tel un domaine formé de *charges négatives ponctuelles*;
- ✓ *l'effet* de ce champ envers les électrons périphériques des centres métalliques est de les *repousser*, ce qui se traduit par une *augmentation de l'énergie des orbitales* les accueillant.
- ✓ la *manière spécifique* de manifestation de cette répulsion dépend de la relation entre le *type d'orbitale* et *la symétrie* du champ cristallin (*nombre* et *arangement spatial* des charges négatives); autrement dit, l'effet répulsif du champ cristallin sera plus marqué dans le cas des orbitales dont l'orientation spatiale (déterminée par la fonction d'onde angulaire) est congruente avec les vecteurs associés aux positions des ligands.

Dans ce qui suit seront premièrement présentés les effets des champs cristallins de différentes symétries sur les orbitales *d* et, ensuite, certaines coséquences de ces effets sur le plan des propriétés des composés.

## ■ Effets des champs cristallins sur les orbitales du type *d*

◆ Dans la figure V.16 est illustré l'effet d'un champ cristallin ***octaédrique*** (où les six ligands sont disposés sur les axes rectangulaires *x*, *y*, *z*) sur les orbitales du type ***d***.

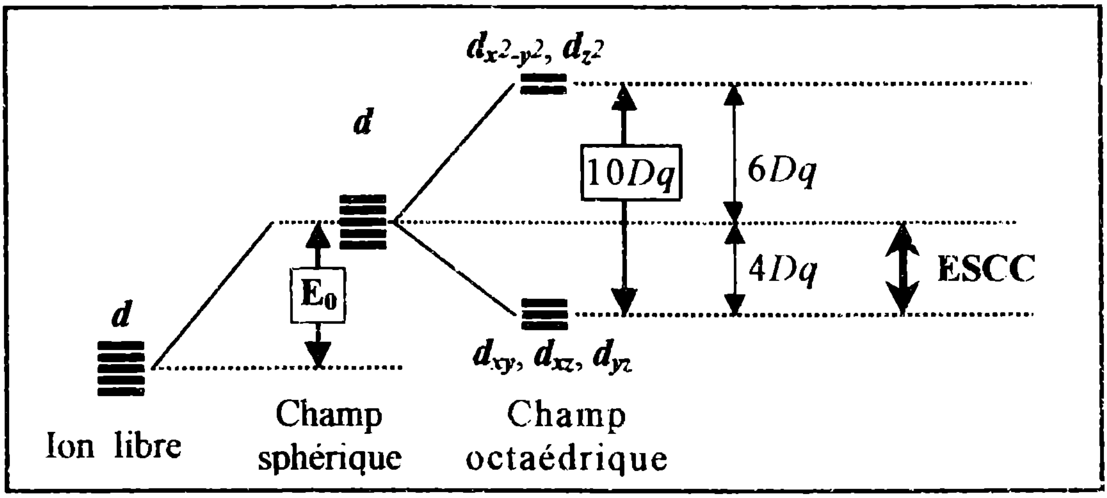


*Figure V.16*. Effet d'un champ octaédrique sur les orbitales du type *d*.

Un champ cristallin hypothétiquement *sphérique*, dans lequel n'existent pas des directions préférentielles, provoquerait une augmentation égale de l'énergie des toutes les cinq orbitales *d*.

L'effet est différent dans le cas d'un champ cristallin ***octaédrique***: étant donnée l'orientation des orbitales *d* par rapport aux axes *x*, *y*, *z* (voir figure V.8), il devient évident que seulement les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ sont orientées *directement* vers les six charges négatives. Par conséquent:

- un électron situé dans une orbitale $d_{xy}$ sera moins repoussé par le champ cristallin qu'un électron qui occupe une orbitale $d_{x^2-y^2}$;
- c'est évident que la disposition des orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ par rapport aux charges négatives est énergétiquement équivalente; c'est-à-dire que l'effet du champ cristallin sur les électrons placés dans n'importe laquelle de ces orbitales sera le même;
- c'est moins évident, mais pas du tout moins vrai, que la répulsion subie par un électron situé dans une orbitale $d_{z^2}$ est égale à la celle dont le sujet est un électron occupant une orbitale $d_{x^2-y^2}$;

  ✓ l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est sous l'influence de quatre charges négatives, une charge / lobe; en traduisant cette influence sur la densité électronique en "unités de répulsion "/ lobe, l'effet total sur l'orbitale entière sera $4^2$ = 16 unités de répulsion ($4^2$ parce que la densité électronique $= cte \cdot \Psi^2$);

- ✓ la combinaison linéaire correspondante à l'orbitale $d_{z^2}$ est $(2d_{z^2-x^2-y^2})/\sqrt{2}$ ; l'interaction pour chaque composante sera $(4/\sqrt{2})^2$ unités de répulsion, donc l'interaction totale pour l'orbitale sera de $(4/\sqrt{2})^2 + (4/\sqrt{2})^2$, respectivement 16 unités de répulsion /orbitale, valeur égale à la celle qui correspond à l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Autrement dit, les orbitales $d_{z^2}$ et $d_{x^2-y^2}$ sont *dégénérées* dans un champ cristallin octaédrique.

Les relations présentées ci-dessus signifient que, dans un champ cristallin de symétrie *octaédrique*, les orbitales *d* sont *séparées* du point de vue énergétique en *deux groupes*, ($d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$) et ($d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$); au sein d'un groupe, les orbitales sont *dégénérées* (énergétiquement équivalentes):

En somme, comme conséquence de la répulsion d'un *champ octaédrique:*

- ✓ toutes les orbitales *d* auront une énergie supérieure à la celle correspondant à l'état de ion libre;
- ✓ l'énergie du groupe d'orbitales $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$ augmentera de plus que celle des orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$.

Une autre manière d'aborder ce phénomène est la suivante: un champ de symétrie sphérique augmenterait également l'énergie de toutes les orbitales *d*; lorsque dans ce champ se produit une *rédistribution* de la charge vers les sommets d'un octaèdre, les orbitales orientées vers ces sommets subiront une répulsion supplémentaire et leur énergie augmentera de plus, tandis que les orbitales situées entre ces sommets seront relativement stabilisées.

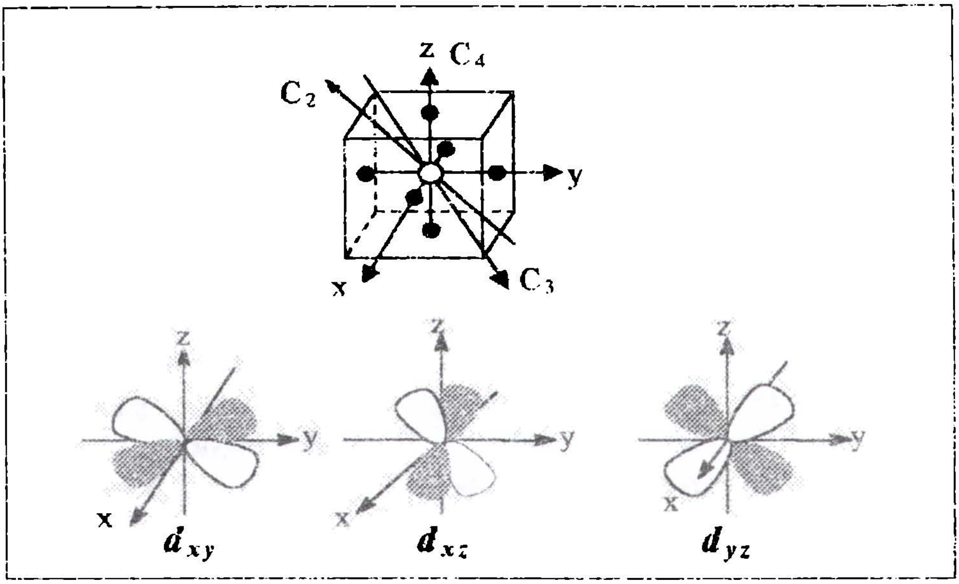
En quantifiant la séparation énergétique des orbitales *d* dans un champ cristallin *octaédrique* (dans les termes d'une règle du type "*barycentrique*", c'est-à-dire en conservant l'énergie globale des orbitales *d*), pour une séparation totale $\Delta_{oct}$ entre les deux catégories d'orbitales, leurs énergies seront: $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$: $0{,}6\Delta_{oct}$; $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$: $-0{,}4\Delta_{oct}$.

Une autre notation utilisée pour la séparation (l'écart) énergétique dans un champ octaédrique est ***10Dq***, où ***q*** est la charge sur chacun des ligands et ***D*** est une quantité reliée à la géométrie; suivant cette notation, les énergies correspondantes pour les deux groupes d'orbitales *d* seront: +***6Dq*** ($d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$) et –***4Dq*** ($d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$).

Les deux groupes d'orbitales *d* peuvent être notés aussi selon leurs propriétés de *symétrie*, dans les termes de la *téorie des groupes*: $\mathbf{e_g}$ (le groupe doublement dégénéré ($d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$) et $\mathbf{t_{2g}}$ le groupe qui contient trois orbitales dégénérées ($d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$).

La manière de déduction de ces symboles est présentée dans ce qui suit pour les orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$, en utilisant une forme réduite du tableau de caractères du groupe octaédrique, $O_h$ (qui sera présenté ultérieurement dans sa forme intégrale). En observant les *transformations de chaque orbitale sous l'influence des opérations de symétrie du groupe*, le caractère de l'orbitale sera ±1 lorsque l'effet de l'opération est l'orbitale même, ou, respectivement **0** lorsque l'opération concernée a comme effet une autre orbitale (ou une combinaison linéaire d'autres orbitales). Par exemple, l'effet de l'opération $(C_4)_z$ (rotation avec 360°/4 autour de l'axe *z*) est le suivant:

$$d_{xy} \rightarrow -d_{xy};\quad d_{xz} \rightarrow d_{yz};\quad d_{yz} \rightarrow -d_{xz}.$$



| $O_h$ | E | $(C_4)_z$ | $(C_4^2)_z$ | $C_3$ | $C_2$ | i |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{xy}$ | +1 | -1 | +1 | 0 | 0 | +1 |
| $d_{xz}$ | +1 | 0 | -1 | 0 | 0 | +1 |
| $d_{yz}$ | +1 | 0 | -1 | 0 | +1 | +1 |
| $(d_{xy}+d_{xz}+d_{yz})$ | **3** | **-1** | **-1** | **0** | **+1** | **3** |

*Figure V.17*. Effet des opérations de symétrie du groupe $O_h$ sur les orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$ du centre métallique

En comparant ces valeurs avec le tableau de caractères du groupe $O_h$, on observe qu'elles correspondent à la représentation irréductible $t_{2g}$.

Pour un ion métallique ayant la configuration $d^1$, situé dans un champ cristallin octaédrique, à l'état fondamental l'unique électron *d* est situé dans une orbitale $\mathbf{t_{2g}}$, dont l'énergie est $\mathbf{-0,4\Delta_{oct}}$, respectivement ***-4Dq***. Autrement dit, le champ cristallin a déterminé une diminution de l'énergie totale du système avec ***-4Dq***.

La diminution de l'énergie survenue comme effet du champ est nommée ***énergie de stabilisation en champ cristallin***, ESCC (l'abréviation anglaise, fréquemment utilisée, étant CFSE – *crystal field stabilisation energy*).

Généralement, pour une configuration électronique quelconque $(\mathbf{t_{2g}})^m(\mathbf{e_g})^n$, la valeur de *l'énergie de stabilisation en champ cristallin octaédrique* est donnée par la relation *(V.1)*:

$$\boxed{\mathbf{ESCC = -(4m - 6n)}Dq} \qquad (V.1)$$

Suivant cette relation, les valeurs ESCC seront: ***-8Dq*** pour un ion $d^2$, $(\mathbf{t_{2g}})^2(\mathbf{e_g})^0$, respectivement : ***-12Dq*** pour un ion $d^3$, $(\mathbf{t_{2g}})^3(\mathbf{e_g})^0$.

La distribution des électrons dans les orbitales périphériques du type *d* dans le cas des ions dont le nombre de ces électrons est supérieur à 3 est la conséquence du *bilan* entre *l'écart énergétique* provoqué par le champ cristallin, $\Delta_{oct}$ (***10 Dq***) et *l'énergie de couplage des électrons*, **P**, les deux situations - limite possibles étant les suivantes:

- **10*Dq* < P**, c'est-à-dire le cas d'un ***champ cristallin faible***; dans ce cas les orbitales *d* seront occupées dans le respect de la règle de Hund, par exemple, $(\mathbf{t_{2g}})^3(\mathbf{e_g})^1$ pour $d^4$;
- **10*Dq* > P**, qui correspond à un ***champ cristallin fort***, qui détermine la violation de la règle de Hund, respectivement une distribution $(\mathbf{t_{2g}})^4(\mathbf{e_g})^0$ pour une structure électronique $d^4$.

Observons que l'effet d'un *champ cristallin fort* est la *diminution du nombre des électrons célbataires*, respectivement de la valeur totale du *spin*, les configurations électroniques correspondantes s'appelant "*à bas spin* ", ***bs*** (*ls – low spin* dans la terminologie anglaise), par opposition aux configurations "*à haut spin*" (***hs***, ***high spin***), associées aux *champs cristallins faibles*.

On doit faire la remarque que si la manière de séparation énergétique des orbitales *d* dans un champ octaédrique est toujours la même ($\boldsymbol{t_{2g} + e_g}$), la magnitude du paramètre $\Delta_{oct}$ (***10 Dq***) est sous l'influence de la nature des charges qui forment le champ (les ligands).

En effet, c'est la *distribution géométrique* des charges négatives du champ qui décide la *manière de séparation énergétique* des orbitales *d*; la *magnitude du paramètre* $10Dq$, étant la conséquence de *l'intensité des répulsions* entre ces charges négatives et le cation métallique, représente une *mesure de la force du champ cristallin*.

Tableau V.3. Valeurs de l'énergie de stabilisation (ESCC) dans les champs *octaédriques* – forts et faibles:

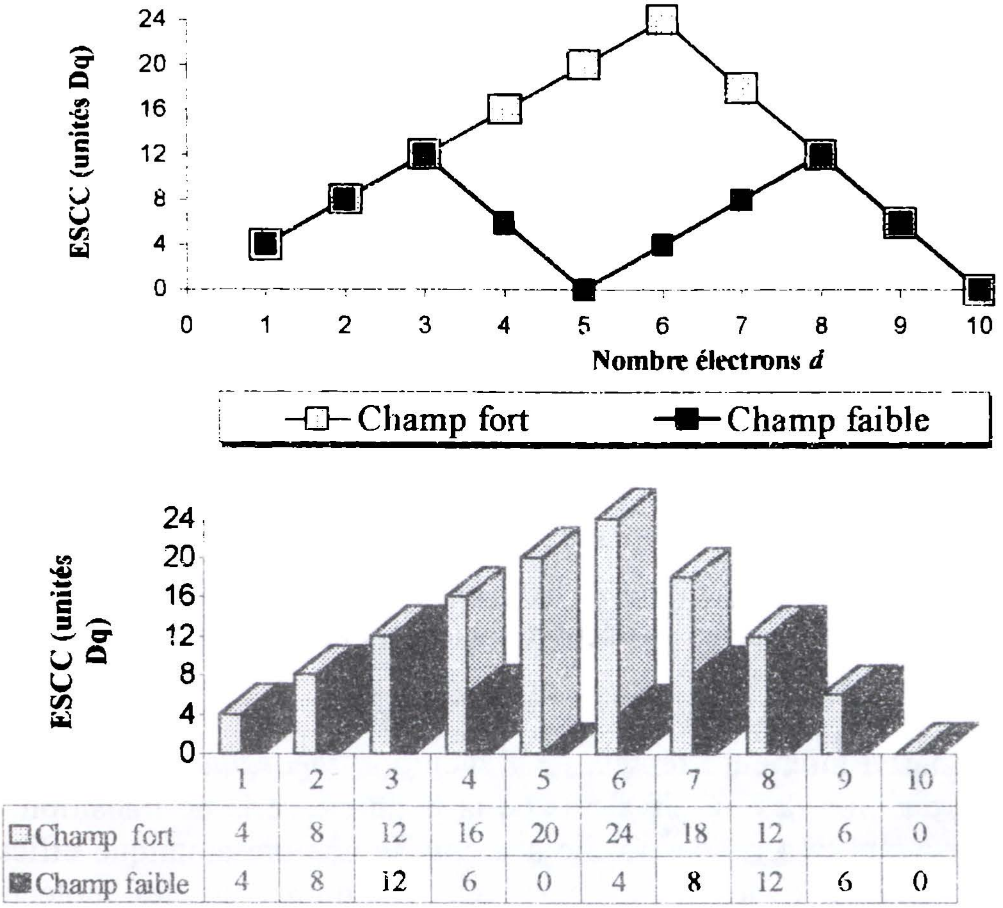
| CHAMP FAIBLE | | | | CHAMP FORT | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d^n$ | $(t_{2g})^m(e_g)^n$ | Nombre électrons impaires | ESCC | $d^n$ | $(t_{2g})^m(e_g)^n$ | Nombre électrons impaires | ESCC |
| $d^1$ | $(t_{2g})^1(e_g)^0$ | 1 | $-4Dq$ | $d^1$ | $(t_{2g})^1(e_g)^0$ | 1 | $-4Dq$ |
| $d^2$ | $(t_{2g})^2(e_g)^0$ | 2 | $-8Dq$ | $d^2$ | $(t_{2g})^2(e_g)^0$ | 2 | $-8Dq$ |
| $d^3$ | $(t_{2g})^3(e_g)^0$ | 3 | $-1\ Dq$ | $d^3$ | $(t_{2g})^3(e_g)^0$ | 3 | $-12Dq$ |
| $d^4$ | $(t_{2g})^3(e_g)^1$ | 4 | $-6Dq$ | $d^4$ | $(t_{2g})^4(e_g)^0$ | 2 | $-16Dq + P$ |
| $d^5$ | $(t_{2g})^3(e_g)^2$ | 5 | $0Dq$ | $d^5$ | $(t_{2g})^5(e_g)^0$ | 1 | $-20Dq + 2P$ |
| $d^6$ | $(t_{2g})^4(e_g)^2$ | 4 | $-4Dq + P$ | $d^6$ | $(t_{2g})^6(e_g)^0$ | 0 | $-24Dq + 3P$ |
| $d^7$ | $(t_{2g})^5(e_g)^2$ | 3 | $-8Dq + 2P$ | $d^7$ | $(t_{2g})^6(e_g)^1$ | 1 | $-18Dq + 3P$ |
| $d^8$ | $(t_{2g})^6(e_g)^2$ | 2 | $-12Dq + 3P$ | $d^8$ | $(t_{2g})^6(e_g)^2$ | 2 | $-12Dq + 3P$ |
| $d^9$ | $(t_{2g})^6(e_g)^3$ | 1 | $-6Dq + 4P$ | $d^9$ | $(t_{2g})^6(e_g)^3$ | 1 | $-6Dq + 6P$ |
| $d^{10}$ | $(t_{2g})^6(e_g)^4$ | 0 | $0Dq + 5P$ | $d^{10}$ | $(t_{2g})^6(e_g)^4$ | 0 | $0Dq + 5P$ |

Remarque:

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus doivent être considérées un guide qualitatif; elles sont *calculées* en tenant compte des énergies des niveaux uniélectroniques seulement, l'interaction de configuration autant que les répulsions interélectroniques étant négligées; voilà, par exemple, l'algorithme pour le calcul des valeurs ESCC pour la configuration $d^6$:

- ✓ champ faible: $(t_{2g})^4(e_g)^2$; $\text{ESCC} = 4(-4Dq) + 2(+6Dq) + P = -4Dq + P$
- ✓ champ fort: $(t_{2g})^6(e_g)^0$; $\text{ESCC} = 6(-4Dq) + 0(+6Dq) + 3P = -24Dq + 3P$

La variation de l'énergie de stabilisation en champ octaédrique fort / faible avec le degré d'occupation des orbitales *d* est représentée graphiquement dans les diagrammes suivants (figure V.18):



| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ☐ Champ fort | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 18 | 12 | 6 | 0 |
| ■ Champ faible | 4 | 8 | 12 | 6 | 0 | 4 | 8 | 12 | 6 | 0 |

*Figure V.18.* Valeurs ESCC (champs octaédriques) pour les différentes configurations $d^n$.

L'analyse de ces diagrammes (construits à partir des valeurs présentées dans le tableau V.3.) relève des *valeurs maximales de l'énergie de stabilisation* pour les configurations électroniques:

✓ $d^3$, $d^8$ – ***champ octaédrique faible***
✓ $d^6$ – ***champ octaédrique fort***

Ces valeurs sont en accord avec une série de régularités observées dans l'évolution de certaines propriétés des métaux de la série *3d*, telles que: les tailles ioniques, les enthalpies d'hydratation des ions ou les énergies réticulaires des halogénures correspondants.

Par exemple, les valeurs expérimentales des *enthalpies d'hydratation* des ions divalents de la série *3d* sont présentées dans le diagramme suivant (figure V.19):

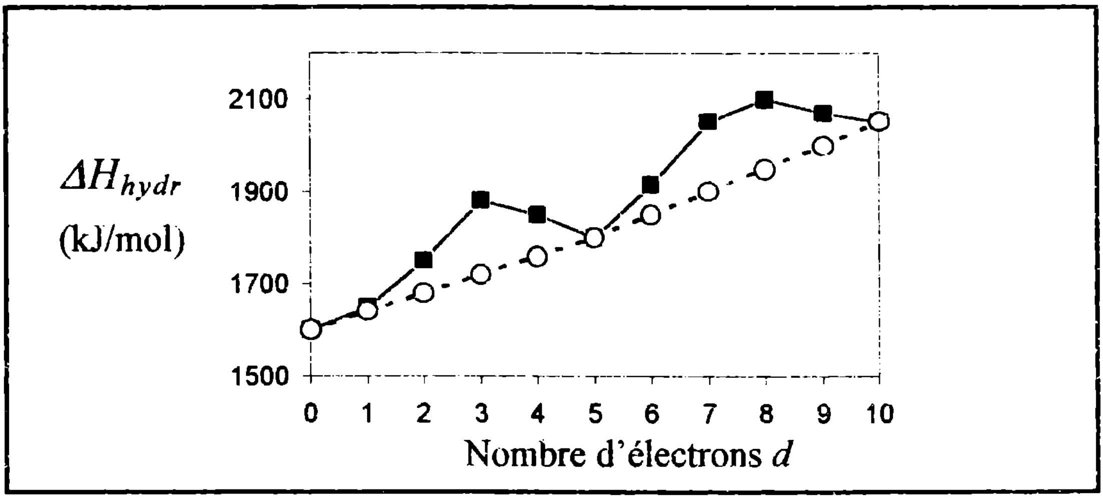


*Figure V.19*. Enthalpies d'hydratation des ions $M^{2+}$ de la série *3d*.

Les enthalpies d'hydratation $\Delta H_{hydr}$ dont les valeurs sont représentées dans le diagramme ci-dessus sont associées au processus:

$$M^{2+}_{(g)} + aq \rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)}$$

- la courbe inférieure représente l'évolution *théorique* des enthalpies d'hydatation des ion divalents de la première série de transition: en parcourant la série de gauche à droite, le nombre atomique efficace $Z_{eff}$ augmente, les rayons ioniques $M^{2+}$ diminuent, les molécules d'eau son attirées plus fortement par les ions métalliques, donc, par conséquence, les enthalpies d'hydratation devraient augmenter *linéairement*;
- la courbe supérieure représente l'évolution *réele*, déterminée par voie *expérimentale* de ces enthalpies d'hydratation; à l'état hydraté, ces ions métalliques forment des *complexes octaédriques*; l'eau est un *ligand de champ faible*, ainsi que les espèces $[M(H_2O)_6]^{2+}$ sont des type *haut spin*; par suite:
  - ✓ en général, l'effet stabilisant du champ cristallin conduit à des valeurs plus élevées des enthalpies d'hydratation que celles prevues en faisant abstraction de cet effet;
  - ✓ l'évolution des valeurs $\Delta H_{hydr}$ avec la structure électronique $d^n$ de l'ion métallique est en accord avec les valeurs ESCC en champ octaédrique faible établies théoriquement (valeurs minimales pour $d^0$, $d^5$ et $d^{10}$).

◆ Un *abaissement de la symétrie* détermine une ***séparation supplémentaire*** des orbitales *d*; dans le diagramme suivant (figure V.20) sont illustrés les effets de deux des phénomènes qui peuvent conduire à une symétrie plus basse, par comparaison à la géométrie octaédrique, $\mathbf{O_h}$:

- la substitution de deux ligands dans un complexe $[\mathbf{Ma_6}]$ (hypothétiquement octaédrique, $\mathbf{O_h}$), $[\mathbf{Ma_6}] \rightarrow$ *trans*-$[\mathbf{Ma_4b_2}]$;
- l'enlèvement des deux ligands mutuellement *trans* de ce complexe, *trans*-$[\mathbf{Ma_4b_2}] \rightarrow [\mathbf{Ma_4}]$:

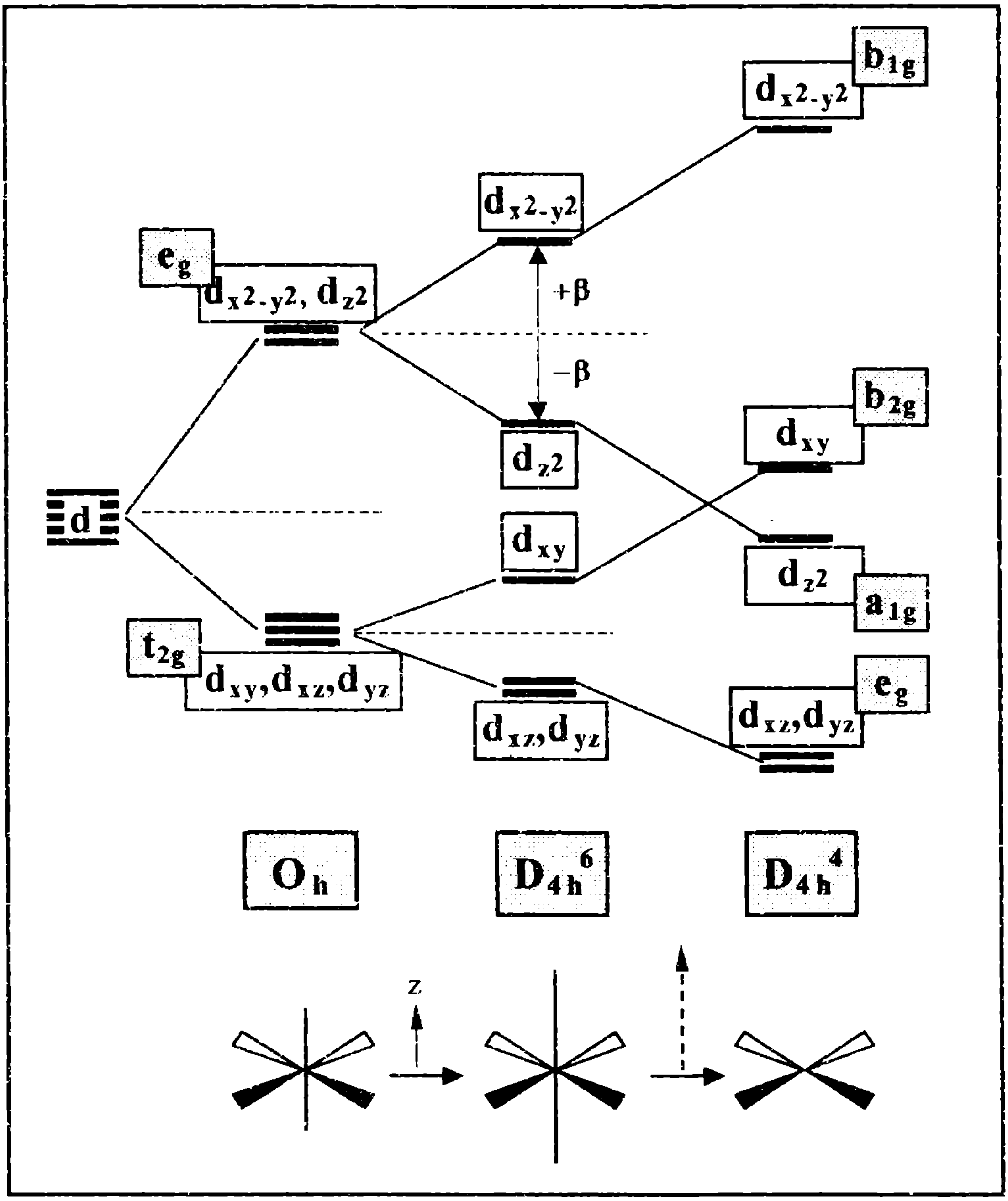

b1g
dx2-y2
dx2-y2
eg
dx2-y2, dz2
+β
−β
dz2
b2g
dxy
d
dxy
dz2
a1g
t2g
dxy,dxz,dyz
dxz,dyz
eg
dxz,dyz
Oh
D4h 6
D4h 4
z

*Figure V.20.* Effets de la diminution de la symétrie des champs.

- La géométrie du composé *trans*-**[$Ma_4b_2$]** est *octaédrique déformée tétragonalement* (élongation suivant l'axe *z*).

  La symétrie correspondante étant $D_{4h}$, coordinence *6*; les deux liens **M - b**, plus longues, correspondent à un champ cristallin plus faible au long de la direction *z* (**b...b**) que dans le plan *xy* (4**a**); par conséquent, l'énergie de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ sera supérieure et l'orbitale $d_{z^2}$ sera stabilisée par rapport aux valeurs correspondantes dans le complexe **[$Ma_6$]**, théoriquement rigureusement octaédrique; la même raison conduit à la séparation des orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$: l'énergie de l'orbitale $d_{xy}$ *augmentera* et les orbitales $d_{xz}$, $d_{yz}$ seront *stabilisées*;

- Le composé **[$Ma_4$]** correspond, théoriquement, à l'élongation infinie de l'octaèdre au long de l'axe *z*, respectivement à la diminution de la coordinence de *6* à *4*;

  La géométrie sera *plane-carrée*, la symétrie toujours $D_{4h}$; du côté niveaux énergétiques des orbitales *d*, les tendances signalées dans le cas de l'octaèdre déformé tétragonalement deviennent encore plus marquées, ainsi que, en fin des comptes, l'énergie de l'orbitale $d_{xy}$ sera supérieure à la celle de l'orbitale $d_{z^2}$.

En somme, la modification de la distribution / du nombre des charges négatives formant les champs cristallins *octaédrique déformé tétragonalement* et, respectivement, *plan-carré* a déterminé *l'abaissement de la symétrie* des composés, respectivement un *écart supplémentaire* des orbitales *d* de l'ion métallique; évidemment, les *espèces de symétrie* formées par ces orbitales *d* seront aussi différentes, elles correspondant aux représentations irréductibles du groupe $D_{4h}$ (voir annexe II).

◆ Lorsque la distribution des charges négatives qui forment le champ cristallin correspond à une ***symétrie tétraédrique***, $T_d$, la comparaison avec un champ octaédrique relève une série de différences:

- le nombre des charges ponctuelles formant le champ négatif (répulsif) est *réduit* de *6* à *4*;
- *aucune* des orbitales *d* de l'ion métallique ne sera dirigée justement au long des vecteurs définissant les positions des charges (comme c'était le cas des orbitales $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$ dans un champ de symétrie octaédrique); toutefois, les orbitales $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$ sont plus éloignées de ces charges que les orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$.

Comparons, par exemple, les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{xy}$, ayant, comme cadre de référence, le *cube* ayant au centre le noyau de l'ion métallique (fig. V.21):

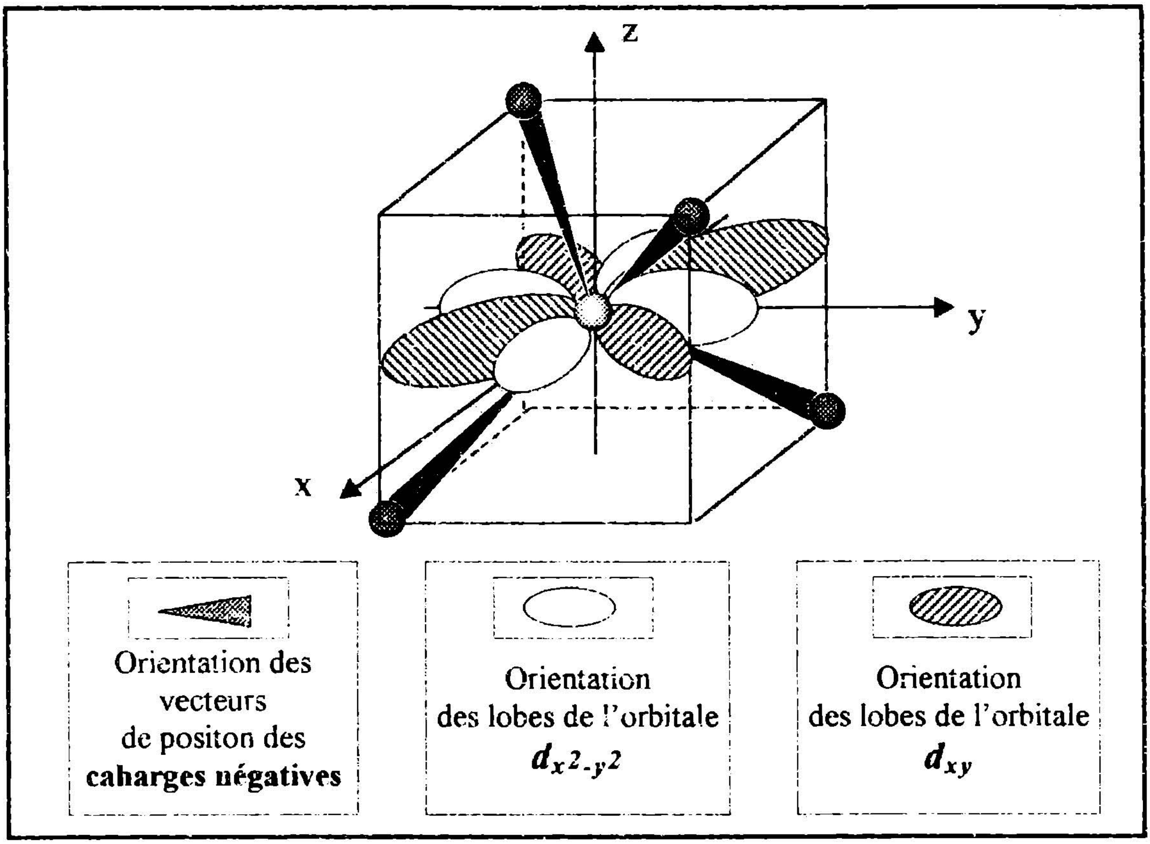

z
y
x
Orientation des vecteurs de positon des **caharges négatives**
Orientation des lobes de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$
Orientation des lobes de l'orbitale $d_{xy}$

*Figure V.21*. Orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{xy}$ dans un champ tétraédrique.

Dans le figure V.21 on observe que:

- ✓ les vecteurs de position des charges négatives pointent vers *quatre sommets alternatifs* du cube;
- ✓ les lobes de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ sont orientés vers les centres de quatre faces (deux paires de faces opposées) du cube;
- ✓ ceux de l'orbitale $d_{xy}$ sont dirigés vers les milieux des arêtes (deux paires opposées) du cube.

Ces aspects ont les effets suivants:

- *la succession énergétique* des deux catégories d'orbitales *d* sera *inverse*: l'énergie des orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$, formant dans le groupe tétraédrique $T_d$ la *représentation irréductible tridimensionnelle* $t_2$, sera la plus élevée, pendant que les orbitales $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$, correspondant à une *représentation irréductible bidimensionnelle* $e$, moins affectées par l'effet répulsif du champ, seront relativement stabilisées;
- *l'écart énergétique* de ces deux catégories d'orbitales *d* sera, dans un champ tétraédrique, *plus faible* que celui caractérisant un champ octaédrique; en fait:

$$\boxed{\Delta_{tét} = -4/9\ \Delta_{oct}} \qquad (V.2)$$

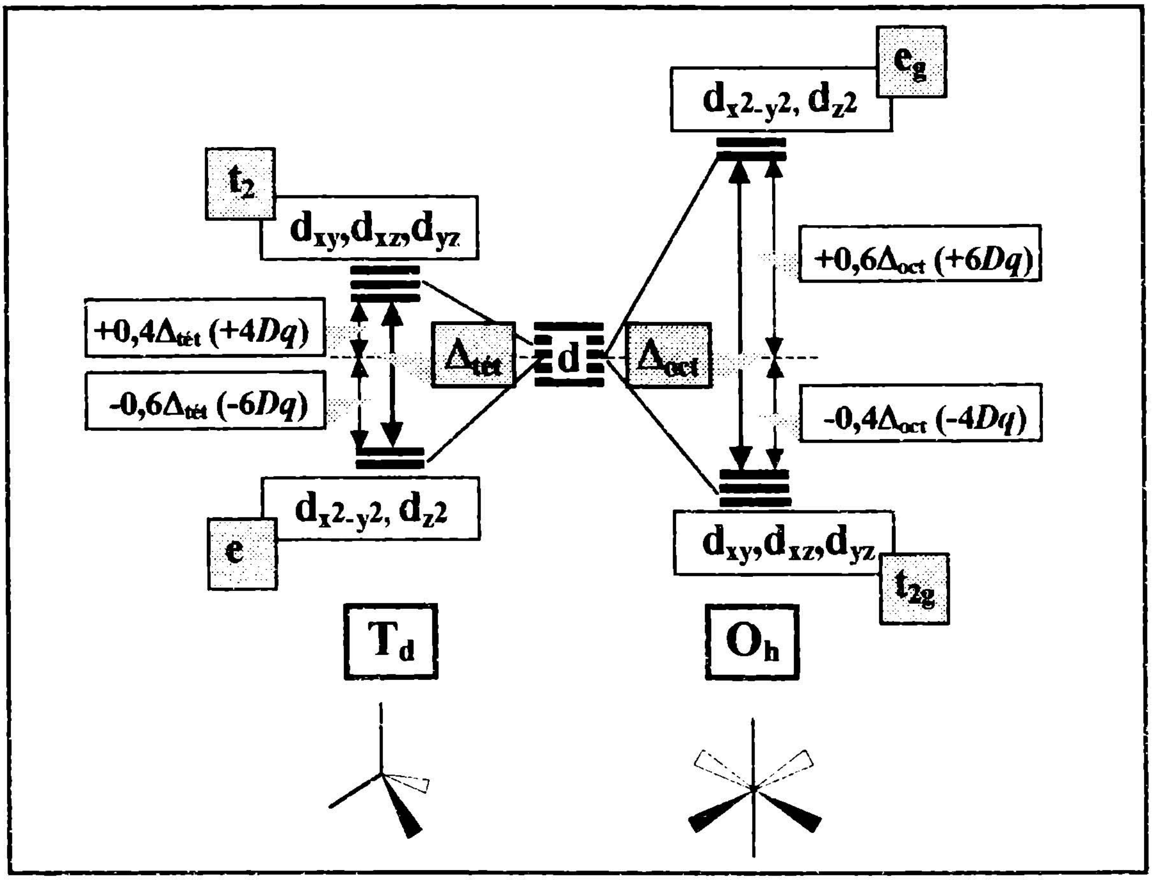


*Figure V.22.* Effets des champs cristallins tétraédrique et octaédrique sur les orbitales *d* du centre métallique.

En ce qui concerne ***l'énergie de stabilisation en champ tétraédrique***, on doit faire les remarques suivantes:

- ✓ en principe, $\mathbf{(ESCC)_{tét}}$ peut être calculée suivant l'algorithme utilisé dans le cas du champ octaédrique; ainsi, pour une configuration électronique $(e)^m(t_2)^n$, *l'énergie de stabilisation en champ tétraédrique* sera:

$$\boxed{\mathrm{ESCC} = -\,(6m - 4n)\,Dq'} \qquad (V.3)$$

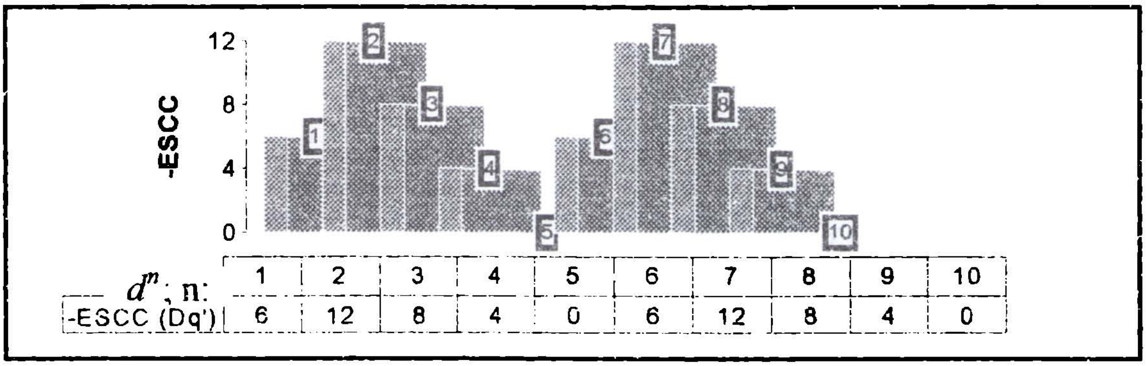
- ✓ en raison de l'écart énergétique faible des orbitales *d*, dans un champ tétraédrique, la valeur du paramétre le caractérisant, $\Delta_{tét}$ ou, respectivement, $10Dq'$, sera toujours inférieure à l'énergie de couplage électronique **P**; par conséquence, le traitement différencié *champ fort / champ faible* n'a pas du sens; des complexes tétraédriques du type "*bas spin*" ne sont donc pas à attendre.

Dans le tableau V.4. son données des valeurs $\mathbf{(ESCC)_{tét}}$ pour les différentes configurations $d^n$ (en unités $1/10\ \Delta_{tét}$, respectivement $Dq'$, en faisant abstraction de l'énergie de couplage **P**):

*Tableau V.4.* Valeurs **(ESCC)$_{tét}$** pour les différentes configurations $d^n$ (unités 1/10 $\Delta_{tét}$).

| ESCC $_{tét}$ (unités *Dq'*) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d^1$ | $d^2$ | $d^3$ | $d^4$ | $d^5$ | $d^6$ | $d^7$ | $d^8$ | $d^9$ | $d^{10}$ |
| $e^1t_2^0$ | $e^2t_2^0$ | $e^2t_2^1$ | $e^2t_2^2$ | $e^2t_2^3$ | $e^3t_2^3$ | $e^4t_2^3$ | $e^4t_2^4$ | $e^4t_2^5$ | $e^4t_2^6$ |
| **-6** | **-12** | **-8** | **-4** | **0** | **-6** | **-12** | **-8** | **-4** | **0** |

En illustrant graphiquement cette variation de l'énergie de stabilisation en fonction du degré d'occupation des orbitales *d*, on observe mieux que *l'effet stabilisant du champ **tétraédrique*** est maximal pour les configurations $d^2$ et $d^7$:



| $d^n$; n: | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -ESCC (Dq') | 6 | 12 | 8 | 4 | 0 | 6 | 12 | 8 | 4 | 0 |

*Figure V.23.* Valeurs ESCC (unités *Dq'*) en champ tétraédrique.

♦ Un *modèle* (construit par Krishnamurthy et Schaap) offre une modalité de déduire les *énergies relatives des orbitales **d** dans des champs cristallins de géométries variées* (voir annexe 1).

♦ En somme, *l'abaissement de la symétrie moléculaire* des composés de coordination a comme conséquence la *diminution de la dégénération orbitale*, respectivement un *écart énergétique supplémentaire* des orbitales ***d*** du centre métallique.

### ■ Considérations générales concernant la magnitude du paramètre d'écart énergétique en champ cristallin ( Δ )

La magnitude du paramètre Δ (10*Dq*) dans tout complexe est une mesure directe de l'interaction entre les électrons *d* du centre métallique et leur *environement;* par suite, elle sera déterminée par la nature de l'ion métallique et des ligans et par la géométrie du complexe (voir figure V.24).

Par exemple, les valeurs expérimentales des certaines propriétés dans le cas d'une série de composés complexes justifient les diagrammes qualitatifs suivants:

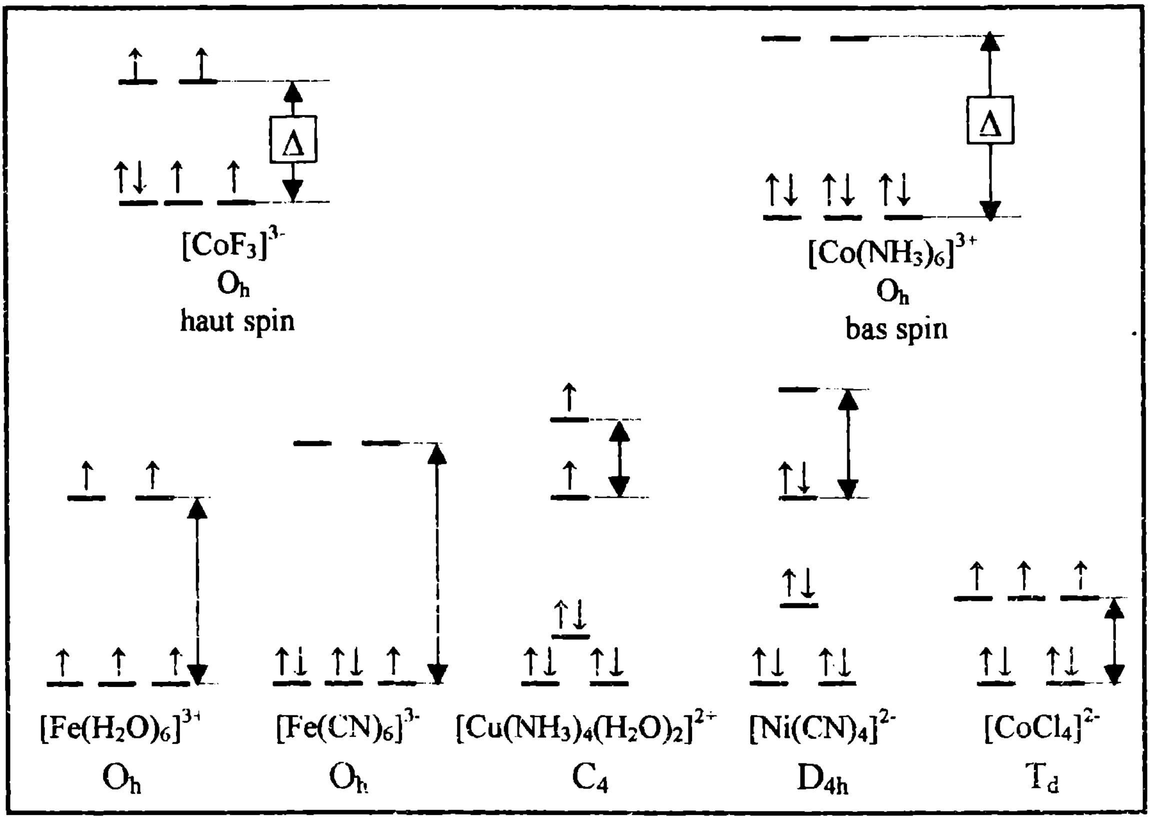


*Figure V.24*. Exemples de successions d'orbitales moléculaires.

L'analyse d'un grand nombre d'informations *expérimentales* justifie les suivantes *considérations générales*:

◆ Les valeurs des paramètres Δ sont sous l'influence de la nature des *ligands*; les ligands peuvent être ordonnés selon la magnitude de *Dq* (indépendamment de l'effet du centre métallique):

*Dq* augmente

$\longrightarrow$

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < F^- < O^{2-} \approx OH^- \approx H_2O < NCS^- <$

$< NH_3 < en < NO_2^- < phen < CN^- < PR_3 < CO$

C'est une *série spectrochimique des ligands*, parce que l'ordre des ligands a été établi à partir des spectres électroniques des complexes correspondants.

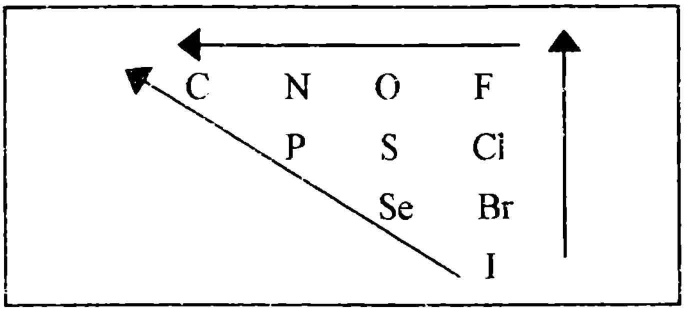
L'ordre des ligands dans la série spectrochimique peut être *partiellement* justifié dans les termes du modèle du champ cristallin:

✓ du point de vue purement électrostatique, les ligands moins volumineux doivent déterminer des écarts énergétiques plus marqués étant donné que, pour ces ligands, les liens M-L seront plus courtes, respectivement les interactions correspondantes sont plus intenses; ce type de justification peut expliquer l'ordre, dans la série spectrochimique, des anions *halogénure*:

$$\underrightarrow{\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-}$$

taille diminue, $\Delta_{oct}$ augmente

✓ des raisons liées à l'effet de la taille, respectivement de l'électronégativité de l'atome donneur des ligands peuvent justifier les relations illustrées dans le schéma ci-dessous, où la flèche représente le sens d'augmentation du paramètre Δ:



✓ dans les termes du même modèle électrostatique, il est à attendre qu'un ligand caractérisé par une distribution plus "concentrée" de sa densité de charge provoquerait une séparation énergétique plus marquée des orbitales *d* du centre métallique; on peut ainsi justifier le fait que $NH_3$, avec une seule paire d'électrons non-participants, est associé à un champ cristallin plus fort que $H_2O$ ou les anions halogénure;

✓ un traitement purement électrostatique conduirait à la conclusion que les ligands anioniques détermineraient des écarts énergétiques plus marqués que les ligands neutres; l'ordre établit, par voie expérimentale, dans la série spectrochimique relève toutefois que :

- les valeurs $\Delta_{oct}$ correspondantes aux *anions* halogénure sont *plus basses* que celles associées aux ligands *neutres* $H_2O$ ou $NH_3$;
- les ligands $H_2O$, $OH^-$, $O^{2-}$ (ayant des charges différentes) sont associés à des valeurs très voisines du paramètre $\Delta_{oct}$.

◆ En ce qui concerne *l'influence de l'ion métallique* sur la valeur du paramètre Δ on peut noter les tendances suivantes:

- Le paramètre d'écart énergétique des orbitales *d* (Δ) *augmente* avec 30 – 50% à l'augmentation avec une unité du nombre quantique principal de ces orbitales (autrement dit, *au passage d'une série de métaux de transition à la série suivante*):

$$\underrightarrow{\mathbf{3d << 4d < 5d}}$$

$\Delta_{oct}$ augmente

- ✓ observons que cette tendance est compatible avec le modèle électrostatique dans le sens que l'extension radiale des orbitales *4d* et *5d* est plus grande que celle des orbitales *3d*;
- ✓ toutefois, le même temps, on doit observer une *inadvertance* avec le modèle électrostatique: le caractère difus de ces orbitales augmente dans le même sens, ce qui conduirait à une diminution des valeurs du paramètre $\Delta_{oct}$

Dans le tableau V.5 sont données, par exemple, les valeurs **$(\Delta)_{oct}$ = 10*Dq*** caractérisant les hexamines formées par les ions métalliques M(III) appartenant au groupe **9**:

*Tableau V.5.* Valeurs 10*Dq*

| Ion | Série | Hexamine | **10*Dq*** (cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $Co^{3+}$ | *3d* | $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ | 23000 |
| $Rh^{3+}$ | *4d* | $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ | 34000 |
| $Ir^{3+}$ | *5d* | $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ | 41000 |

- Le paramètre d'écart énergétique des orbitales ***d*** ($\Delta$) est avec 40 – 80% plus élevé dans le cas des cations M(III) que dans celui des cations M(II) du même métal. Autrement dit, le paramètre $\Delta$ *augmente* avec *l'augmentation du degré d'oxydation du centre métallique*; des exemples sont donnés dans le tableau V.6.

$$\mathbf{M(II)} \ll \mathbf{M(III)} < \mathbf{M(IV)}$$
$$\xrightarrow[\Delta_{oct}\ \text{augmente}]{\hspace{6cm}}$$

*Tableau V.6.* Valeurs 10*Dq*

| **10*Dq*** (cm$^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|
| $Mn^{2+}$ | 7800 | $Mn^{3+}$ | 21000 |
| $Co^{2+}$ | 9300 | $Co^{3+}$ | 13000 ($[CoF_6]^{3-}$) |
| $Fe^{2+}$ | 10400 | $Fe^{3+}$ | 13700 |

Cette tendance est aussi opposée à la celle attendue selon le modèle électrostatique:

- ✓ les orbitales *d* devrait être plus contractées dans le cas des charges positives plus élevées, respectivement leur interaction avec les ligands devraient être, dans ce cas, plus faible;

✓ la diminution modèste de la longueur de la liaison au passage d'une série de transition à l'autre ne peut pas compenser les effets d'une telle contraction des orbitales.

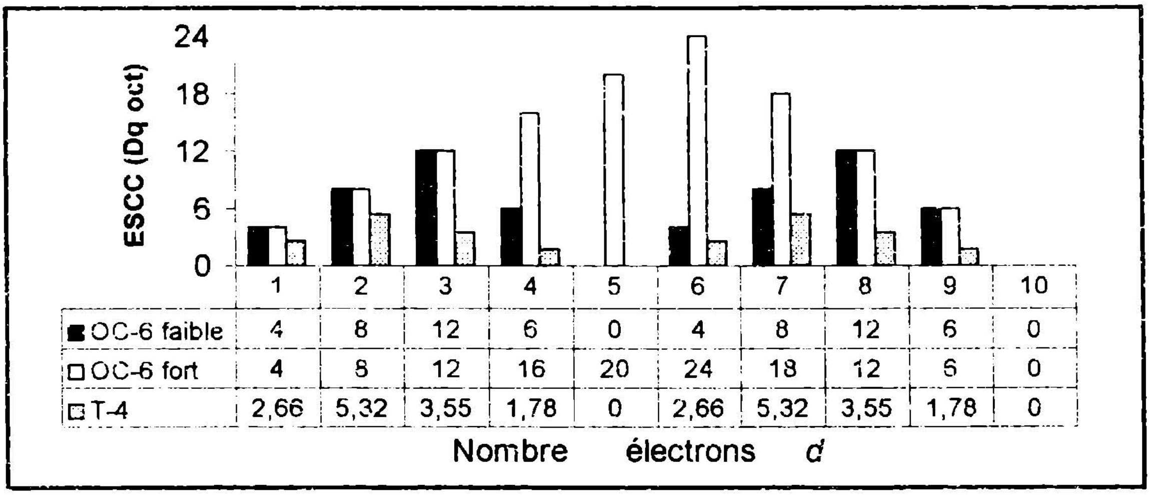
◆ Concernant *l'influence de la géomètrie du complexe*, les valeurs $(\Delta)_{\text{tét}}$ sont avec 40-50% plus basses que les valeurs $(\Delta)_{\text{oct}}$ (constatation *expérimentale* en accord avec les *prévisions théoriques*).

Pour la majorité des cations **M(II)** les valeurs $(\Delta)_{\text{oct}}$ sont comprises dans l'intervalle **8000 – 14000**.

## ■ Applications de la théorie du champ cristallin

🗗 Les valeurs *théoriques* des énergies de stabilisation en champs cristallins de différentes symétries indiquent les ***géométrries de coordination préférentielles*** des ions métalliques.

▲ Comparons les valeurs **ESCC**, en unités ***(Dq)*** $_{\text{oct}}$ pour les champs cristallins les plus usuels, **OC-6** (octaédrique) et **T-4** (tétraédrique) ($\Delta_{\text{tét}}$ = **4/9** $\Delta_{\text{oct}}$) en faisant abstraction, dans une première approximation, de l'énergie de couplage **P** (figure V.25):



| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ■ OC-6 faible | 4 | 8 | 12 | 6 | 0 | 4 | 8 | 12 | 6 | 0 |
| □ OC-6 fort | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 18 | 12 | 6 | 0 |
| ▨ T-4 | 2,66 | 5,32 | 3,55 | 1,78 | 0 | 2,66 | 5,32 | 3,55 | 1,78 | 0 |

*Figure V.25*. Valeurs ESCC (unités *Dq* $_{\text{oct}}$) dans des champs cristallins.

La comparaison des valeurs **ESCC** présentées dans le diagramme ci-dessus conduit aux conclusions suivantes:

- Pour les ions $d^3$ ($Cr^{3+}$) et $d^8$ ($Ni^{2+}$) la géométrie *octaédrique* est caractéristique et stable.
- En comparant les valeurs maximales **ESCC** dans les deux catégories de champs cristallins, on observe que celle associée à la configuration $d^6$ – *champ fort* est nettement supérieure aux valeurs maximales caractérisant le champ octaédrique faible et le champ tétraédrique.

C'est la raison pour laquelle dans le cas des composés de coordination de $Co^{3+}$ la stéréochimie *octaédrique* est la plus caractéristique.

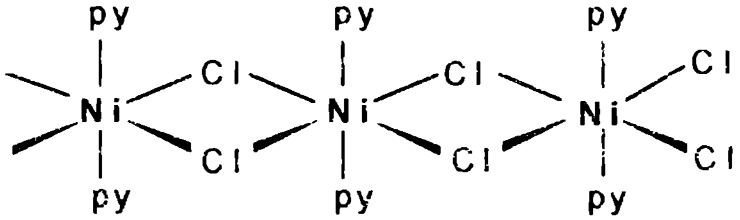
- Bien que les configurations pour lesquelles les valeurs **ESCC** sont maximales dans un champ *tétraédrique* sont $\boldsymbol{d^2}$et $\boldsymbol{d^7}$, dans le cas du Co(II), $\boldsymbol{d^7}$, la comparaison des valeurs:
  - ✓ **ESCC**$_{(OC\text{-}6)fort}$ = -18$Dq$ + 3P;
  - ✓ **ESCC**$_{(OC\text{-}6)faible}$ = -8$Dq$ + 2P;
  - ✓ **ESCC**$_{(T\text{-}4)}$ = -5,3$Dq$ + 2P,

  met en évidence la préférence du Co(II) pour la géométrie *octaédrique*.

- Ni(II), $\boldsymbol{d^8}$, est rarement tétraédrique, la géométrie de coordination préférée étant, dans son cas aussi, celle *octaédrique*; ainsi, la différence **ESCC**$_{(OC\text{-}6)}$ - **ESCC**$_{(T\text{-}4)}$ étant importante, on connait pas mal d'exemples rapport stœchiométrique M:L égal à 1:4 est associé à une géométrie OC-6, certains des ligands jouant le rôle d'agents de pontage:

**$NiCl_2py_2$**: 1M : 2Cl$^-$ : 2py

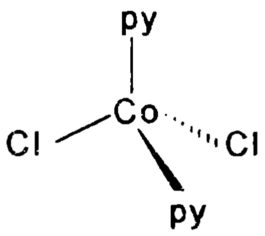
ESCC(OC-6) = -12Dq + 2P; ESCC(T-4) = -3,55Dq + 3P

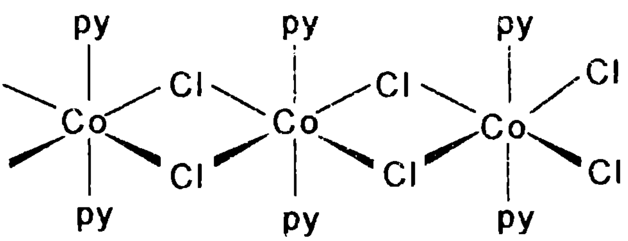


Revenant au Co(II), la différence **ESCC**$_{(OC\text{-}6)}$ - **ESCC**$_{(T\text{-}4)}$ est plus faible que dans le cas de Ni(II), ainsi qu'un composé du type $MCl_2py_2$, dont le rapport stœchiométrique est 1M : 2Cl : 2py, peut présenter, dans le cas du Co(II), les deux formes: monomère (T-4) et polymère (OC-6):

**$CoCl_2py_2$**: 1M : 2Cl$^-$ : 2py

ESCC(OC-6) = -8Dq + 2P; ESCC(T-4) = -5,32Dq + 2P





- Observons que dans le cas des ions ayant la configuration électronique $d^{10}$ les valeurs **ESCC** sont égales à *zéro* dans tous les types des champs ci-dessus mentionnés, ce qui signifie qu'ils n'ont pas des préférences pour une géométrie de coordination particulière.
- Une situation comparable est rencontrée dans le cas du Mn(II), $d^5$ où les deux valeurs **ESCC**: $(OC\text{-}6)_{\text{champ faible}}$, (T-4) sont égales à zéro.

  Par suite, le manganèse, lui non plus, n'aura pas une préférence marquée pour une géométrie de coordination quelconque, il pouvant réaliser, en fait, des nombres de coordination supérieures à **6**

**En somme**, le *choix* entre les géométries *octaédrique* et *tétraédrique* est décidé par les facteurs suivants:

- **L'effet énergétique exotermique** associé à la formation des liaisons métal – ligand augmente avec le nombre de ces liaisons; autrement dit, la formation d'un complexe ***octaédrique*** sera favorisée *thermodinamiquement*.
- Des **ligands volumineux** et/ou fortement chargés déterminent des répulsions ligand-ligand fortes, ce qui favorise une géométrie ***tétraédrique*** (celle qui assure la diminution maximale de ces répulsions).

  Autrement dit, pour de tels ligands, la géométrie ***tétraédrique*** est favorisée *stériquement*.
- **ESCC** favorisera nettement, à l'exception des configurations $d^0$, $d^5$ et $d^{10}$, la géométrie ***octaédrique***.

C'est important de souligner que, en ce qui concerne la *géométrie réele* des composés de coordination, **l'énergie de stabilisation en champ cristallin** *ne représente pas le facteur décisif unique* et, souvent, il n'est pas au moins le plus important.

Ainsi, on ne peut pas justifier la relative pauvreté des complexes tétraédriques du Ni(II) seulement sur les bases de l'effet de **ESCC** (favorisant la géométrie octaédrique).

Dans ce cas-ci, *l'effet stabilisant* associé à la formation de *six* liaisons métal-ligand dans un environement *octaédrique* (au lieu de seulement *quatre* telles liaisons dans un arrangement *tétraédrique*) *dépasse*, en magnitude, les différences entre les effets stabilisants des deux champs cristallins.

▲ Les valeurs **ESCC** peuvent justifier les structures de certains composés qui ne sont pas des combinaisons de coordination typiques.

Par exemple, des raisons concernant l'énergie de stabilisation en champ cristallin peut représenter le fondament pour la clarification de la structure des *composés mixtes* du type *spinelle* et *spinelle inverse*.

Rappelons que les *spinelles* sont des composés ayant la formule générale $\mathbf{AB_2X_4}$, où **A, B** sont des métaux et **X** est un élément du 16-ème groupe.

L'édifice cristallin de ces composés correspond à un *empilemnt cubique compact* des anions $\mathbf{X}^{2-}$ (X = O, S, Se, Te); les représentants les plus nombreux de cette catégorie de composés sont les *oxydes spinelles*, $\mathbf{AB_2O_4}$, le composé qui a donné le nom de la classe entière, le *spinelle* lui même, étant $MgAl_2O_4$.

Les mailles formant la structure cristalline de ces composés contiennent **32** atomes d'oxygène, la composition de la maille étant $A_8B_{16}O_{32}$.

Le métal **A** se trove dans les degrés d'oxydation **II, IV** ou **VI** ceux du métal **B** pouvant être , respectivement, **III, II** ou **I**.

Dans les oxydes spinelles les plus fréquents, le métal **A** est *divalent* et le métal **B** est *trivalent* (voir $MgAl_2O_4$).

Rappelons que dans un réseau cubique compact les *sites tétraédriques*, *T*, sont deux fois plus nombreux que ceux *octaédriques*, *O* (qui, à leur tour, sont en nombre égal au celui des anions empilés).

- Dans les *spinelles normaux* les *cations trivalents* **B** occupent *une demie* des sites *O*, *1/8* des sites *T* étant occupés par les *cations divalents* **A**, $\mathbf{A}^T\mathbf{B}_2{}^O\mathbf{O}_4$.
- Dans la structure "*spinelle inverse*" *1/2* des cations **B** occupent des sites *T*, le reste de *1/2* **B** et les cations **A** occupant les sites *O*, $\mathbf{B}^T(\mathbf{AB})^O\mathbf{O}_4$.
- Des espèces typiques ayant la structure "*normale*" sont $CdAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $Mn^{II}Al^{III}{}_2O_4$, et $Zn^{II}Fe^{III}{}_2O_4$.
- Des exemples de composés ayant un arrangement "*spinelle inverse*" sont $Ni^{II}Fe^{III}{}_2O_4$ et $Fe^{II}Fe^{III}{}_2O_4$ ($Fe_3O_4$ ou magnétite)

La question qui se pose est: quels sont les *facteurs qui décident* le choix d'un arrangement "*normal*" ou, par contre, celui d'un arrangement "*inverse*"?

Les justifications possibles les plus évidentes concernant les *tailles* et les *charges* des cations métalliques, qui peuvent être les suivantes:

- ✓ généralement, les considérations concernant la *taille ionique* conduiraient à la prévision selon laquelle les cations $M^{3+}$, moins volumineux, occuperaient les sites *T*, les plus étroites, et les sites *O*, plus larges, seraient occupés par les cations divalents, plus volumineux;
- ✓ d'autre côté, selon les prévisions basées sur des considérants de *charge*, une *énergie réticulaire* plus favorable résulterait lorsque les cations les plus chargés (3+) sont entourés par le nombre plus grand de charges négatives délimitant les sites *O*.

Certaines des *structures réeles* des composés ci-dessus présentés sont en apparent *conflit* avec ces deux facteurs, ce qui semble à indiquer la nécessité d'un ***bilan*** entre eux; observons, pourtant, que le facteur "*charge*" semble dominant dans les structures du type "*spinelle normal*".

La justification des structures réeles des deux catégories de composés du type "spinelle" est, en fait, plus nuancée, un facteur décisif supplémentaire, impliqué dans le bilan ci-dessus mentionné, étant *l'énergie de stabilisation en champ cristallin*:

**ESCC** favorise la coordination *octaédrique* (en défaveur de celle tétraédrique), à l'exception des configurations $d^0$, $d^5$ *et* $d^{10}$, pour lesquelles les valeurs des énergies de stabilisation dans des champs cristallins ayant les deux types de symétries, $\mathbf{(ESCC)_{oct}}$ et $\mathbf{(ESCC)_{tét}}$ sont, les deux, égales à zéro;

- ✓ observons que dans les spinelles *"normaux"* $Zn^{II}Fe^{III}{}_2O_4$ et $Mn^{II}Al^{III}{}_2O_4$ les ions $Fe^{III}$ et $Mn^{II}$ sont des espèces $d^5$; par coséquent, les deux cations n'ayant pas des préférences pour une certaine géométrie, c'est le facteur *"charge"* qui décide la structure;
- ✓ d'autre côté, observons les structures électroniques des ions métalliques dans le spinelle *"inverse"* $Ni^{II}Fe^{III}{}_2O_4$: $Ni^{II}$: $d^8$, $Fe^{III}$: $d^5$; le facteur ESCC favorise l'occupation des sites octaédriques par les ions $Ni^{II}$ ($d^8$), la structure résultante étant $(Fe)_{0,5}{}^T(NiFe_{1,5})^O O_4$;
- ✓ une situation similaire est observée dans le cas du $Fe^{II}Fe^{III}{}_2O_4$ où, pour des raisons de **ESCC**, l'ion $Fe^{II}$ ($d^6$) préfère nettement les sites *octaédriques*; la distribution des cations dans les sites du réseau correspondera donc à la formule $(Fe^{III})_2{}^T(Fe^{II})^O O_4$;
- ✓ un *bilan plus sensible* entre les facteurs décidant le type structural se produit dans le cas de $Ni^{II}Al^{III}{}_2O_4$, où, comme conséquence, l'occupation des deux catégories de sites est proche de l'arbitraire, $(Al_{0,75}Ni_{0,25})^T(Ni_{0,75}Al_{1,75})^O O4$.

Soulignons que la résolution des structures des composés du type spinelle dans les termes des effets de **ESCC** représente un succès de la *théorie du champ cristallin.*

Observons, pourtant, que la justification a fait complètement abstraction des considérants concernant l'effet thermodinamique associé au *nombre des liaisons* métal – ligands formées dans les différentes structures, ce qui peut, éventuellement, créer des doutes sur la valabilité du raisonnement entier; en réalité, l'extension de l'édifice réticulaire de ces composés a comme conséquence la diminution de l'importance de ce facteur:

- ✓ rappelons la composition $A_8B_{16}O_{32}$ de la maille élémentaire des spinelles;
- ✓ dans le type *"normal"* on a **16** ions **B** dans les sites *O* et **8** ions **A** dans les sites *T*, ce qui correspond à **96** liens **B-O** (16·6) et à **32** liens **A-O** (8·4) ce qui porte le *nombre total de liaisons / maille* à **128**;
- ✓ le type *"inverse"* contient: **8** ions **B** dans les sites *T* (8·4 liens), **8** ions **B** dans les sites *O* (8·6 liens) et **8** ions **A** dans des sites *O* (8·6 liens), ce qui donne de nouveau un total de **128** *liaison / maille*;

Observons donc que le facteur *" nombre des liaisons métal – ligand"* est le *même* pour les structures *étendues* des deux catégories de spinelles, ce qui rend, dans ce cas, **ESCC** le *facteur dominant* dans le choix du type structural.

🗗 La *géométrie* du champ cristallin et son *intensité*, décidant le *nombre des électrons célibataires*, a une influence directe sur les ***propriétés magnétiques*** des composés des métaux du type *"d"*.

Les métaux de transition (du type *"d"*) possèdent une sous-couche *"d"* partiellement occupée.

Dans le respect de la règle de Hund, par exemple dans les ions métalliques libres, une partie (au moins) des électrons correspondant à une configuration $d^n$ seront *célibataires*; par exemple:

$d^3$: ↑ ↑ ↑
$d^6$: ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑
$d^8$: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑

En présence du champ cristallin (qui provoque l'écartement énergétique des orbitales *d* du centre métallique) la distribution des électrons correspondant à une configuration électronique $d^n$ sera sous l'influence de l'intensité de ce champ:

≫ Un champ cristallin *faible* permettera le respect de la régle de Hund: dans les composés correspondants, la distribution électronique dans les orbitales *d* sera la même que dans les ions libres; c'est le cas des composés *"haut spin"* (*hs*); par exemple:

$[CoF_6]^{3-}$; $Co^{3+}$ : $d^6$ (↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑); l'anion complexe est *paramagnétique* et contient 4 électrons *célibataires*.

≫ Un champ cristallin *fort* déterminera le *réarrangement des électrons* dans les niveaux *d*, en *réduisant* le plus que possible le nombre d'électrons célibataires; tels complexes seront *"bas spin"* (*ls*); par exemple:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $Co^{3+}$ : $d^6$ (↑↓ ↑↓ ↑↓); le cation complexe est *diamagnétique*, tous les électros *d* étant *couplés*.

En somme, les deux types de comportement peuvent étre considérés le résultat d'un *bilan* entre deux tendances:

✓ le respect de la règle de Hund, générant un nombre maximal d'électrons célibataires, favorise la diminution des répulsions entre des électrons occupant la même orbitale *d*;

✓ la violation de cette règle, avec l'occupation la plus complète que possible des orbitales *d* rendues plus basses énergétiquement diminue l'interaction répulsive avec les ligands.

Lorsque la stabilisation par ESCC est suffisamment importante (Δ élevé) pour compenser la diminution de stabilité par couplage des électrons, les électrons seront couplés et la combinaison sera du type *"bas spin"*; symétriquement, des valeurs Δ faibles favorisent les composés *"haut spin"*, caractérisés par un nombre maximal d'électrons célibataires.

Dans le tableau V.7 sont données les valeurs du spin total (le spin de chaque électron étant ± ½) correspondant aux configurations $d^n$ différentes dans les champs cristallins les plus fréquents, $(OC\text{-}6)_{faible}$, $(OC\text{-}6)_{fort}$, (T-4):

*Table V.7.* Valeurs du spin total pour les configurations $d^n$.

| $d^n$ Champ / spin | $d^1$ | $d^2$ | $d^3$ | $d^4$ | $d^5$ | $d^6$ | $d^7$ | $d^8$ | $d^9$ | $d^{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$(OC\text{-}6)_{faible}$** | 1/2 | 1 | 3/2 | 2 | 5/2 | 2 | 3/2 | 1 | 1/2 | 0 |
| **$(OC\text{-}6)_{fort}$** | 1/2 | 1 | 3/2 | 1 | 1/2 | 0 | 1/2 | 1 | 1/2 | 0 |
| **(T-4)** | 1/2 | 1 | 3/2 | 2 | 5/2 | 2 | 3/2 | 1 | 1/2 | 0 |

À partir de ces valeurs on peur apprécier que:

- La ***nature*** des composés de coordination, respectivement du type *haut spin (champ faible)* ou du typr *bas spin (champ fort)* peut être établie à partir des valeurs moyennes des *énergies de couplage électronique* **P** et des *paramètres de séparation énergétique*, Δ (déduits à l'aide des spectres électroniques des composés).

Dans le tableau V.8 sont présentées des valeurs **10*Dq*** (champ octaédrique) calculées pour des ions $d^4$, $d^5$, $d^6$, $d^7$ dans des espèces $[M(H_2O)_6]^{n+}$ et les valeurs **P** calculées pour les *ions métalliques libres*. On doit mentionner que, dans les *complexes*, ces valeurs **P** sont diminuées avec 15-30% par rapport aux valeurs caractérisant l'ion libre. Ce phénomène a un caractère de généralité, il est nommé *effet néfélauxetique* des ligands et sera detaillé dans ce qui suit).

Tableau V8. Valeurs 10***Dq*** et **P** calculées pour des ions $d^4$, $d^5$, $d^6$, $d^7$.

| $d^n$ | **Ion** | **10*Dq*** ($cm^{-1}$) | **P** ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $d^4$ | $Cr^{2+}$ | 13900 | 20400 |
| | $Mn^{3+}$ | 21000 | 25200 |
| $d^5$ | $Mn^{2+}$ | 7800 | 23800 |
| | $Fe^{3+}$ | 13700 | 29900 |
| $d^6$ | $Fe^{2+}$ | 10400; 33000* | 19150 |
| | $Co^{3+}$ | 13000**; 23000*** | 23600 |
| $d^7$ | $Co^{2+}$ | 9300 | 20800 |

*, **, ***: calculés pour: * $[Fe(CN)_6]^{4-}$; **: $[CoF_6]^{3-}$; ***: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus conduisent aux conclusions suivantes:

- ✓ les composés complexes de **Fe(II)** pour lesquels **10*Dq* > 19150** $cm^{-1}$ seront *diamagnétiques* (l'état fondamental ayant le spin total $S = 0$), par exemple $K_4[Fe(CN)_6]$;
- ✓ les composés du **Co(III)** caractérisés par une valeur **10*Dq* > 23600** $cm^{-1}$ seront aussi *diamagnétiques*; soulignons que c'est le cas de l'imense majorité des complexes du Co(III), l'exception étant $[CoF_6]^{3-}$, paramagnétique;
- ✓ lorsque **10*Dq*** ≈ **P**, les composés complexes sont caractérisés par l'équilibre: *hat spin* ⇋ *bas spin*, et, par conséquence, par des *anomalies* de leur comportement magnétique.

- D'autres exemples prouvant *l'influence du champ cristalilin sur les* ***propriétés magnétiques*** des composés de coordination sont les suivants:

  ➢ Dans le cas des complexes (*octaédriques*) du **Fe(II), $d^6$**:

  ✓ ceux correspondants à des champs *forts* (*bas spin*) sont *diamagnétiques*;

  ✓ un champ *faible* (*haut spin*) est associé au *paramagnétisme* des complexes du Fe(II).

  ➢ Pour les complexes *tétracoordinés* du **Ni(II), $d^8$**:

  ✓ le *paramagnétisme* des complexes indique une géométrie *tétraédrique*, **T-4**, symétrie maximale **$T_d$**, ($d^8$: $e^4t_2^4$, donc deux électrons célibataires);

  ✓ le *diamagnétisme* représente la preuve d'une géométrie *plane-carrée*, **SP-4**, symétrie maximale **$D_{4h}$** ($d^8$: $e_g^4a_{1g}^2b_{2g}^2$, tous les électrons étant couplés, voir annexe II); observons qu'on retrouve la prévision de la *théorie du lien de valence* pour les complexes tétracoordineés du Ni(II).

- On peut établir le ***degré d'oxydation*** d'un ion métallique dans un composé complexe à partir des ***propriétés magnétiques*** du composé respectif.

Ainsi, les deux degrés d'oxydation usuels du cobalt dans des composés (octaédriques) de coordination, +II et +III, correspondent aux structures électroniques et aux valeurs du spin suivantes:

| **Ion métallique** | **Co(II)** | **Co(III)** |
|---|---|---|
| Structure électronique | [Ar]$3d^7$ | [Ar]$3d^6$ |
| Distribution des électrons en champ octaédrique fort | $t_{2g}^6e_g^1$ | $t_{2g}^6e_g^0$ |
| Valeur du spin | **1/2** | **0** |

Par conséquence, le comportement *diamagnétique* d'un composé hexacoordiné du cobalt indique l'existence du métal dans le degré d'oxydation *(+III)*. On a déjà mentionné, d'ailleurs, que la grande majorité des composés de coordination du cobalt (III) sont *diamagnétiques* et, invariablement, *octaédriques*.

🗗 La théorie du champ cristallin peut justifier les ***spectres électroniques des composés*** de coordination.

On sait que la plupart des composés des métaux de transition sont (par opposition aux ceux des métaux représentatifs) colorés. Les couleurs correspondantes sont plutôt faibles (pâles) que fortes (vives) et, fréquemment, elles sont groupées selon l'ion métallique impliqué. Ainsi:

- ✓ un grand nombre des complexes du Cu(II) ont la couleur bleue;
- ✓ ceux du Ni(II) sont souvent verts;
- ✓ les complexes du Mn(II) sont généralement faiblement colorés;
- ✓ une large gamme de couleurs est associée aux différentes degrés d'oxydation du vanadium.

Les couleurs qu'on obsèrve sont associées au phénomène d'*absorbtion* spécifique des radiations appartenant à la région *visible* du *spectre électromagnétique* (400 - ~800 nm), dont les domaines, suivant l'ordre croissant des fréquences associées, $\nu$ (cm$^{-1}$), $E = h\nu$, sont IR, VIS, UV.

En effet, l'absorbtion d'une *fréquence adéquate* d'une radiation électromagnétique incidente sur un échantillon de composé provoque un *réarrangement électronique* dans les molécules du composé, autrement dit, son passage (sa *transition*) de *l'état fondamental* dans un *état excité*; approximativement $10^{-18}$ secondes plus tard on revient à l'état fondamental, avec l'*émission* de la même fréquence (énergie); une substance aura la couleur complémentaire à la celle correspondant à la fréquence (longueur d'onde) de la radiation absorbée (tableau V.9).

Tableau V.9. Relations radiations absorbées – couleurs des composés.

| Radiation absorbée | | Couleur complémentaire |
|---|---|---|
| $\lambda$ (nm) | Couleur | |
| 400 – 440 | violet | jaune – verdâtre |
| 440 – 480 | bleu | jaune |
| 480 – 490 | bleu - verdâtre | orange |
| 490 – 500 | vert - bleuâtre | rouge |
| 500 – 560 | vert | pourpre |
| 560 – 580 | jaune - verdâtre | violet |
| 580 – 595 | jaune | bleu |
| 595 – 605 | orange | vert - bleuâtre |
| 605 - 760 | rouge | bleu – verdâtre |

Les *spectres électroniques* sont formés de *bandes d'absorbtion* qui correspondent aux *transitions* entre *l'état fondamental* et *l'état excité* (*les états excités*). Ainsi:

- Considérons un ion métallique ayant la configuration électronique $d^1$, situé dans un environement ***octaédrique***, par exemple $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, violet:

*L'état fondamental* est associé au placement de l'unique électron *d* dans l'une des orbitales dégénérées $t_{2g}$ (d'énergie plus basse). La rédistribution de l'unique électron *d* entre les trois orbitales formant l'espèce $t_{2g}$ (triplement dégénérée) n'implique aucun échange énergétique et se produira dans une manière spontanée et continuelle, en raison de l'équivalence des trois directions cartésiennes dans l'octaèdre. Les trois possibilités de placer 1 électron dans 3 orbitales, correspondent au *terme fondamental* $T_{2g}$ ($^3T_{2g}$, en tenant compte du spin).

L'absorbtion d'une quantité d'énergie correspondante, $h\nu = \Delta_{oct}$ conduira à la *promotion* de cet électron dans une orbitale d'énergie plus élevée, $e_g$, ce qui correspond à *l'état excité* $t_{2g}{}^0e_g{}^1$. Les deux possibilités de placer 1 électron dans 2 orbitales correspondent au *terme excité* $^3E_g$.

Par suite, *un seul échange énergétique* est possible entre les orbitales *d*, cet échange correspondant à la *transition* $t_{2g} \rightarrow e_g$; autrement dit, le spectre "*d* –*d* " d'un composé *octaédrique* formé par un ion $d^1$ contient une *transition optique unique*, correspondant à la bande observée expérimentalement dans le spectre électronique d'une solution aqueuse contenant $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (figure V.26):

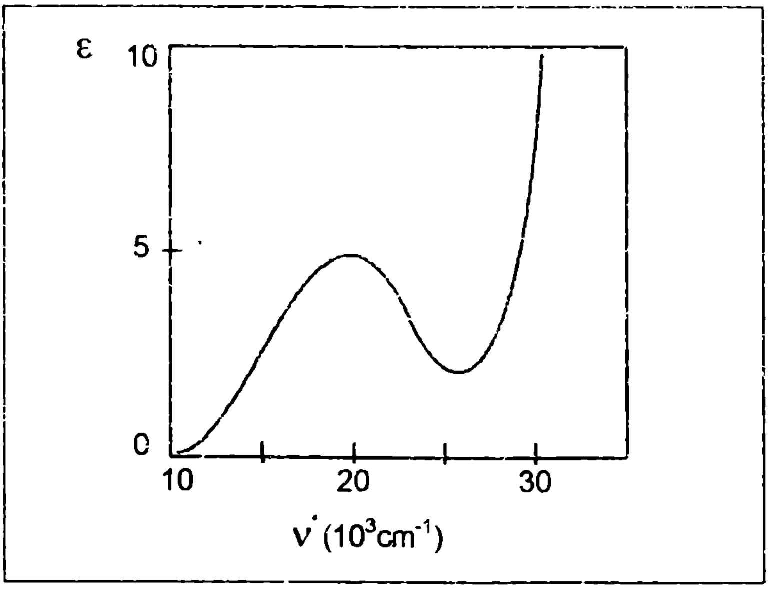


*Figure V.26*. Spectre électronique de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Le nombre d'onde, respectivement la valeur $\lambda$ ($c/\nu$) caractérisant la bande d'absorbtion est une mesure du paramètre $\Delta$.

Dans le cas d'une solution aqueuse de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$:

- ✓ $\lambda \approx 5000$Å, ($\nu = 20,3 \cdot 10^3$ cm$^{-1}$) correspondant à la couleur jaune, la lumière transmise, et, par suite, la couleur de la solution sera pourpre-violet;
- ✓ compte tenu des valeurs des constantes $h$ ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg/sec) et c ($3 \cdot 10^{10}$ cm/sec) et de la relation J = $4,18 \cdot 10^7$ erg/cal, on a, généralement: $\Delta E = (2,84 \cdot 10^5)/\lambda$ kcal / mol ($\lambda$ : Å );

  dans le cas de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $\lambda \approx 5000$Å:

$$\Delta E = 10Dq \approx 57 \text{ kcal / mol} \approx 239,5 \text{ kJ/mol}$$

◆ En considérant un complexe *octaédrique* formé par un ion métallique ayant la configuration électronique $d^9$:

*L'état fondamental* correspond à la distribution électronique $t_{2g}^6 e_g^3$.

A l'absorbtion d'une énergie $h\nu = \Delta_{oct}$, l'un des électrons occupant une orbitale $t_{2g}$ subira une *promotion* dans une orbitale $e_g$.

La distribution des électrons *d* dans *l'état excité* du complexe sera, par suite, $t_{2g}^5 e_g^4$.

Les orbitales $e_g$ étant complètement occupées, aucune promotion électronique n'est plus possible, ainsi que dans le spectre électronique de ce complexe aussi on obsèrve également *une seule bande d'absorbtion*.

L'excitation $t_{2g}^6 e_g^3 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^4$ est équivalente au transfert d'un "*trou*" (absence d'un électron) des orbitales $e_g$ dans les orbitales $t_{2g}$. Par suite:

- ✓ la *transition optique* dans un complexe *octaédrique* $d^9$ peut être regardée comme une *rédistribution d'un "trou"*, par opposition aux complexes $d^1$, où la transition correspond à la *rédistribution d'un électron*;
- ✓ en abordant dans ces termes les transitions caractérisant ces deux catégories de complexes, le sens du déplacement est $t_{2g} \rightarrow e_g$ dans le cas des complexes $d^1$ et $e_g \rightarrow t_{2g}$ dans celui des complexes $d^9$.

◆ Une inversion similaire se produit dans le cas des complexes *tétraédriques*. Le sujet sera détaillé dans un chapitre suivant mais, notons pour le moment que:

- ✓ les spectres électroniques (“*d –d* ”) des complexes *octaédriques* et *tétraédriques* ayant les configurations $d^1$ et $d^9$ présentent *une seule bande d'absorbtion*, correspondant à une *transition optique unique;*
- ✓ l'observation ci-dessus a une valabilité plus large: le nombre des transitions caractérisant le spectre électronique d'un complexe $d^n$ sera égal au celui caractérisant le spectre d'un complexe $d^{10-n}$;

◆ La justification du *nombre, plus élevé,* des transitions caractérisant les spectres électroniques des complexes ayant des configurations $d^2$ – $d^8$ est plus élaborée, elle devrant prendre en compte les *interactions (répulsions) interélectroniques.*

Soit le cas d'un complexe *octaédrique* formé par un ion métallique $d^2$ dans un *champ fort:*

La séparation énergétique des orbitales *d* est du même type que dans le cas d'une configuration $d^1$ ($t_{2g}$ , $e_g$) mais les possibilités de distribution des *deux* électrons au sein de chacune de ces deux catégories d'orbitales sont plus nombreuses. A une première vue on a trois telles possibilités:

- le placement des deux électrons dans des orbitales $t_{2g}$, $t_{2g}{}^2e_g{}^0$;
- deux électrons dans les orbitales $e_g$, $t_{2g}{}^0e_g{}^2$;
- un électron dans chacune de ces catégories d'orbitales, $t_{2g}{}^1e_g{}^1$.

Compte tenu du placement des électrons dans les orbitales d'une catégorie donnée et de la valeur du *spin* des électrons, ces possibilités se multiplient encore:

- ➢ pour deux électrons ayant les *spins parallèles* (↑↑), $s_1 = ½$, $s_2 = ½$; le *nombre quantique de spin* pour l'ensemble des deux électrons sera :

$$S = s_1 + s_2 = ½ + ½ = 1;$$

- ➢ pour deux électrons avec des *spins anti-parallèles* (↑↓), $s_1 = ½$, $s_2 = -½$, $S = 0$.

Les états de deux électrons associés aux deux valeurs du nombre quantique du spin **S** correspondent aux *multiplicités de spin*, **2S +1**:

S = 1, **2S + 1 = 3**, états *triplets*; S = 0, **2S + 1 = 1**, états *singlets.*

Dans ce qui suit nous allons analyser seulement les états *triplets*, pour deux raisons:

- ➢ selon la règle de Hund *l'état fondamental de l'ion libre* correspond à une *multiplicité maximale du spin*;

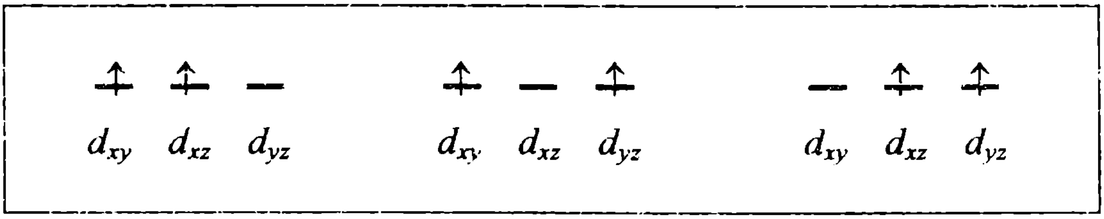
- les *transitions électroniques* entre des états ayant *la même multiplicité du spin* sont beaucoup plus “ *permises* ” (les bandes spectrales correspondantes sont beaucoup plus *intenses*) que celles impliquant un changement du spin.

Considerons donc la dégénération spatiale des arrangements électroniques correspondant aux spins parallèles pour les configurations:

$$t_{2g}^{2}e_{g}^{0} \qquad t_{2g}^{1}e_{g}^{1} \qquad t_{2g}^{0}e_{g}^{2}$$

- $t_{2g}^{2}e_{g}^{0}$:

Les spins étant parallèes, dans le respect du principe d’exclusion de Pauli les deux électrons doivent être placés dans des *orbitales* $t_{2g}$ *différentes*, ce qui correspond à trois possibilités:


$d_{xy}$ $d_{xz}$ $d_{yz}$
$d_{xy}$ $d_{xz}$ $d_{yz}$
$d_{xy}$ $d_{xz}$ $d_{yz}$

Ce groupe de trois arrangements, correspondant à *l’état fondamental*, peut être défini par le symbole $^{3}T_{1g}$.

Le sujet concernant les termes spectraux sera détaillé dans un chapitre suivant, s’occupant exclussivement avec les spectres électroniques des composés complexes.

Notons, pour le moment, la signification des notation et des indices utilisés:

- $^{3}$ – valeur de la multiplicité du spin $2S + 1$;
- T – met en évidence la triple dégénération (l’existence des trois possibilités, énergétiquement équivalentes, de placer deux électrons dans les trois orbitales dégénérées $t_{2g}$); observons que pour la désignation des états (ou fonctions d’ondes) de *plusieurs électrons* on utilise des lettres majuscules;
- $_{1}$, $_{g}$ - reflètent des propriétés de symétrie; c'est-à-dire, dans ce cas le terme est symétrique à l’inversion ($_{g}$) et à une rotation $C_4$ (voir les caractères $\chi$ ($C_4$) des représentations irréductibles $T_{1g}$ et $T_{2g}$: $T_{1g}$: $\chi(C_4) = 1$; $T_{2g}$: $\chi(C_4) = -1$).

- $t_{2g}^{1}e_{g}^{1}$:

Dans ce cas-ci le nombre des arrangements possibles des deux électrons avec les spins parallèles est égal à six:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ↑ — <br> $z^2$ $x^2$-$y^2$ | — ↑ <br> $z^2$ $x^2$-$y^2$ | ↑ — <br> $z^2$ $x^2$-$y^2$ | — ↑ <br> $z^2$ $x^2$-$y^2$ | ↑ — <br> $z^2$ $x^2$-$y^2$ | — ↑ <br> $z^2$ $x^2$-$y^2$ |
| ↑ — — <br> *xy xz yz* | ↑ — — <br> *xy xz yz* | — ↑ — <br> *xy xz yz* | — ↑ — <br> *xy xz yz* | — — ↑ <br> *xy xz yz* | — — ↑ <br> *xy xz yz* |

Ces six arrangements possibles forment deux *triplets*, correspondant aux premièrs deux *états excités*, dont les représentations irréductibles triplement dégénérées sont $T_{1g}$ et $T_{2g}$, donc $^3T_{1g}$ et $^3T_{2g}$:

$$\left.\begin{cases}(xy)^1(x^2-y^2)^1\\(xz)^1(z^2)^1\\(yz)^1(z^2)^1\end{cases}\right\}{}^3T_{1g}\ ; \qquad \left.\begin{cases}(xy)^1(z^2)^1\\(xz)^1(x^2-y^2)^1\\(yz)^1(x^2-y^2)^1\end{cases}\right\}{}^3T_{2g}$$

La relation entre les énergies de ces états est:

$$\boxed{E(^3T_{2g}) < E(^3T_{1g})}$$

Une image qualitative de cette différence d'énergie est donnée par la comparaison de deux membres - un de chaque état, par exemple:

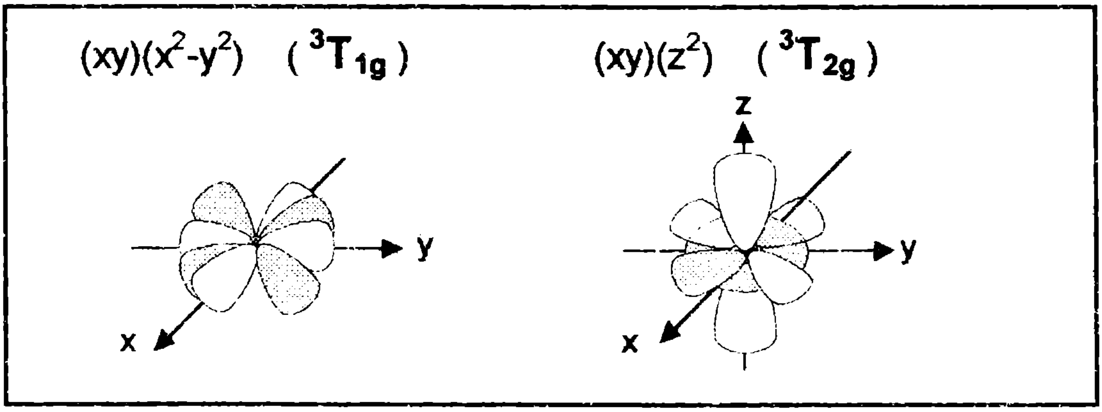


*Figure V.27.* Distribution de la densité électronique dans les termes $^3T_{1g}$ et $^3T_{2g}$ générés, dans un champ octaédrique, pour un arrangement $t_{2g}{}^1e_g$ de la configuration $d^2$.

Dans la figure V.27 on observe que dans la paire (xy) ($x^2$–$y^2$) ($^3T_{1g}$) les lobes des orbitales sont plus proches, ce qui signifie que les répulsions interélectroniques sont plus fortes, respectivement que l'énergie de l'état $^3T_{1g}$ est plus élevée.

La différence énergétique entre les états $^3T_{1g}$ et $^3T_{1g}$ est dépendante de la magnitude du paramètre d'écartement énergétique en champ cristallin. En assumant pour la configuration $t_{2g}^1 e_g^1$ la valeur $\Delta_{oct}$ de l'énergie, $^3T_{1g} - {}^3T_{2g} \approx 2\Delta_{oct}$

- $e_g^2$:

Un seul arrangement est possible pour une tel état triplet, $(e_g)^1(e_g)^1$.

Cet arrangement correspond à une représentation irréductible unidimensionnelle A, dont le symbole complet de symétrie est $A_{2g}$ (symétrique par rapport à la rotation $C_4$ et à l'inversion), l'état étant donc $^3A_{2g}$. L'énergie de la configuration $e_g^2$ est $\approx 2\Delta_{oct}$ ($\Delta_{oct}$ pour chaque électron).

La succession énergétique des états (termes) triplets et les transitions électroniques correspondantes sont présentées dans la figure V.28. Observons la *répulsion mutuelle* entre les états (termes) *de même symétrie* (*interaction de configuration*):

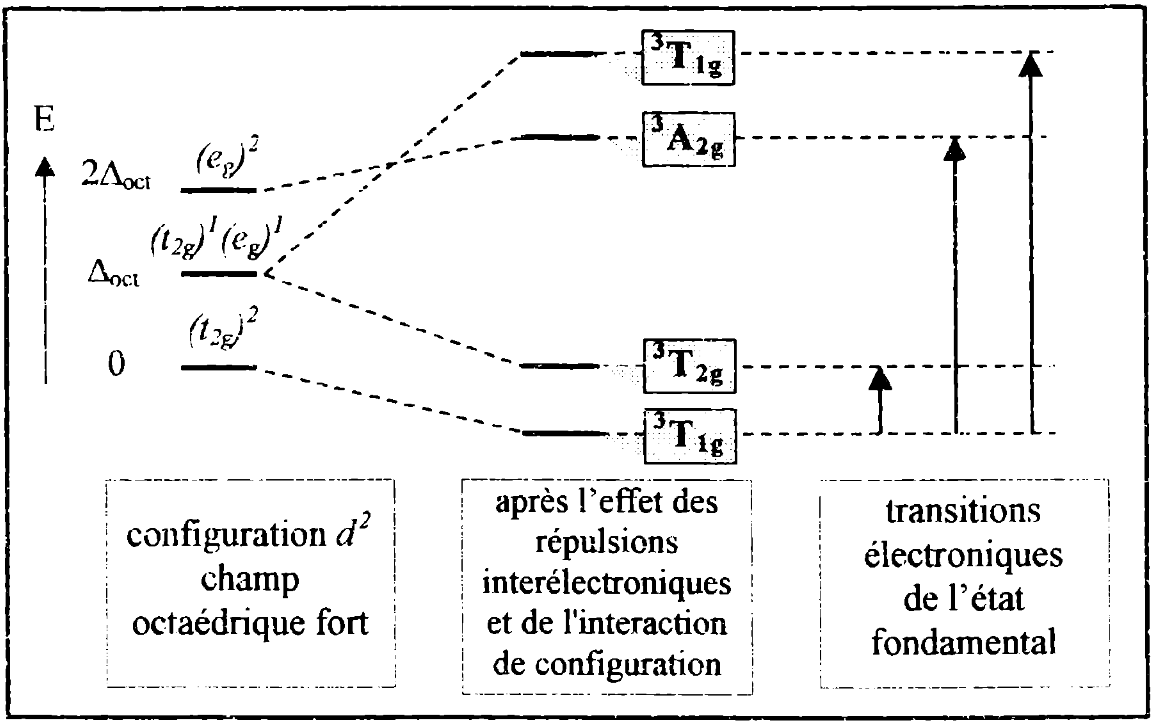

E
$2\Delta_{oct}$
$(e_g)^2$
$(t_{2g})^1(e_g)^1$
$\Delta_{oct}$
$(t_{2g})^2$
0
$^3T_{1g}$
$^3A_{2g}$
$^3T_{2g}$
$^3T_{1g}$
configuration $d^2$ champ octaédrique fort
après l'effet des répulsions interélectroniques et de l'interaction de configuration
transitions électroniques de l'état fondamental

*Figure V.28*. Succession énergétique des états triplets et transitions électroniques correspondantes pour un complexe OC –6 $d^2$.

On observe donc que pour un complexe octaédrique formé par un ion métallique ayant la configuration $d^2$, on a *trois transitions électroniques* entre quatre états (termes) triplets: l'un, fondamental ($^3T_{1g}$) et les autres trois, excités ($^3T_{2g}$, $^3A_{2g}$ et $^3T_{1g}$).

Le raisonnement ci-dessus a été conduit dans "*l'approximation du champ fort*", considérant *premièrement l'écart énergétique* des orbitales *d* sous l'influence du champ cristallin et *ensuite* l'effet des *répulsions interélectroniques*. L'ordre opposé de la considération de ces effets est adopté par "*l'approximation du champ faible*"(voir chapitre VI).

À la *formation* d'une combinaison complexe se manifestent donc plusieurs *effets énergétiques*, représentés schématiquement dans la figure V.29.

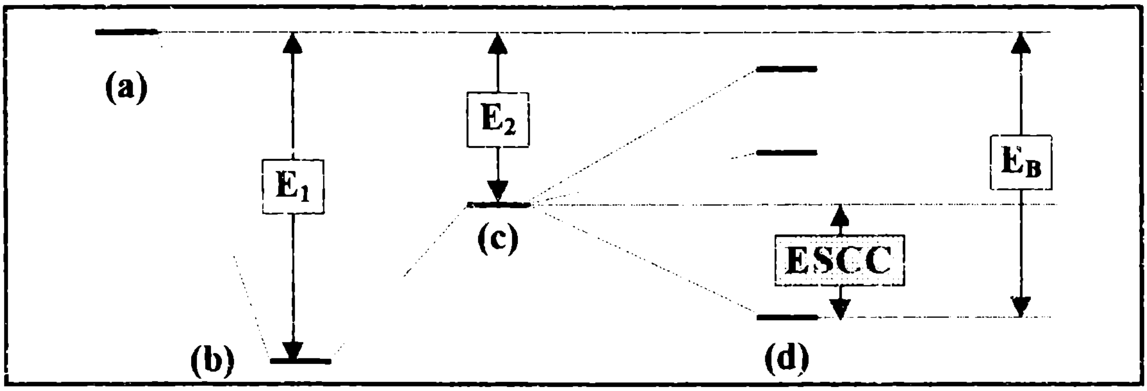


Figure V.29. Effets énergétiques à la *formation* d'une combinaison complexe octaédrique d'un centre métallique $d^2$.

La signification des notations utilisées dans la figure V.29 est la suivante:

**(a)**: énergie des orbitales *d* de l'ion métallique libre;

**(b)**: énergie des orbitales *d* comme effet de *l'attraction électrostatique* entre l'ion métallique et les ligands;

**$E_1$**: énergie de stabilisation par attraction électrostatique;

**(c)**: énergie des orbitales *d* comme conséquence des répulsions interélectroniques (entre les électrons occupant les orbitales *d*) et électrons *d* – ligands (charges négatives);

**$E_2$**: énergie de liaison (en faisant abstraction de l'effet du champ);

**(d)**: niveaux énergétiques issus par l'écartement des orbitales *d* de l'ion métallique $d^2$ sous l'effet du champ cristallin;

**ESCC**: énergie de stabilisation en champ cristallin;

**$E_B$**: énergie totale de liaison dans la combinaison complexe.

Dans le diagramme V.29 on observe que les effett des *répulsions électroniques* ont été considérés *avant* l'écartement énergétique des orbitales *d* sous l'effet du champ cristallin.

On observe élgalement que l'énergie totale de liaison est plus basse que l'énergie de l'ion métallique libre. Cette relation justifie, dans les termes de la théorie du champ cristallin, la formation de la combinaison complexe.

Certaines informations expérimentales, fournies nottament par la spectroscopie électronique, indiquent des ordres de grandeur de $10^4$ $cm^{-1}$ pour l'écartement des orbitales *d* en champ cristallin et de $10^5$ $cm^{-1}$ (~ $10^3$ kcal / mol) pour l'énergie totale de liason. Ces informations suggèrent que l'énergie de stabilisation en champ cristallin ne représente pas le critère optimal pour l'appréciation de la stabilité des combinaisons complexes.

D'ailleurs, pour un nombre de coordination et des ligands donnés, l'énergie de stabilisation en champ cristallin (ESCC) justifie seulement les différences entre les propriétés des combinaisons complexes formées par des ions métalliques ayant des configurations électroniques différentes.

Le sujet sera repris, dans une manière plus détaillée, dans un chapitre suivant.

Pour le moment, aux remarques déjà faites, ajoutons que:

- Les valeurs du paramètre d'écartement énergétique des orbitales *d* d'un ion métallique sous l'inflence du champ des ligands (Δ) calculées théoriquement, dans les termes de la *théorie du champ cristallin*, doivent être considérées seulement des *paramètres demi-empiriques*.
- L'évaluation exacte de ce paramètre doit être faite par voie *expérimentale*, spécialement à l'aide des spectres électroniques des composés de coordination.

En conclusion, la ***théorie du champ cristallin*** a abordé et, souvent, a résolu, dans sa manière spécifique, de nombreux aspects des composés de coordination, tels que la *stéréochimie*, les *spectres électroniques* et les *propriétés magnétiques*.

Un court rappel des aspects discutés à propos de la *théorie du champ cristallin* peut justifier éventuellement la question, légitime à une première vue: qu'est ce que cette théorie a à faire avec la *liaison* dans les composés de coordination, étant donné que toutes les *interactions entre les ligands et le centre métallique* ont été considérées *répulsives*, les mentions concernant des forces *liantes*, *d'attraction*, étant plutôt absentes. En effet, sur ce point, le modèle du champ cristallin ne peut être considéré qu'avec difficulté même une théorie *chimique*; à vrai dire, il n'a pas été construit pour l'être.

Toutefois, les aspects *qualitatifs* de ce modèle, étant essentiellement dépendents seulement de la configuration $d^n$ de l'ion métallique et de la *symétrie moléculaire*, sont compatibles avec une théorie de la liaison.

*Les limites* de cette théorie (concernant surtout certaines inadvertances entre les valeurs théoriques des paramètres d'écart énergétique et celles déterminées par voie expérimentale, à l'aide des spectres électroniques des composés) sont dues à la prémise initiale, artificielle, selon laquelle les interactions entre le centre métallique et les ligands ont une nature purement *électrostatique*.

L'évolution de la chimie quantique, respectivement *le modèle des orbitales moléculaires* a déterminé une autre acception de la liaison chimique dans les composés de coordination, avec la considération de son degré de *covalence*, respectivement du *recouvrement* des orbitales des deux espèces formant le complexe (ion métallique et ligands).

## ☐ Théorie des orbitales moléculaires

Les nombreuses informations fournies par les techniques *expérimentales* utilisées couramment pour l'investigation des composés de coordination (spectroscopie électronique, de vibration, RPE, RMN, Mössbauer, mésurements magnétiques) ont suggéré la nécessité de considérer le caractère ***covalent*** de la liaison métal – ligand.

Les inadvertances ci-dessus mentionnées, entre les valeur *théoriques* des paramètres d'écart énergétique Δ déduites à l'aide du *modèle du champ cristallin* et celles, *beaucoup plus élevées*, détérminées par voie *expérimentale*, à l'aide des spectres électroniques des composés, conduisent vers la même conclusion.

Ainsi, la nécessité de considérer le caractère demi-empirique des paramètres énergétiques établis par l'approximation du champ cristallin, qui reclamait leur évaluation expérimentale, a conduit au ***modèle du champ des ligands.***

C'est J.H. Van Vleck, dans les années '30, qui a crée le fondament de ce modèle, en suggérant que la *théorie du lien de valence*, autant que celle du *champ cristallin* ne sont que des *cas particuliers* d'un traitement général de la liaison chimique dans les composés complexes, dans les termes de la ***théorie des orbitales moléculaires***.

Ultérieurement, en appliquant les considérents de *symétrie* et à l'aide de la *théorie des groupes*, on a démontrée l'équivalence entre la *téorie du champ cristalin* et la *théorie des orbitales moléculaires sous forme paramétrique*.

Les principaux *paramètres énergétiques* évaluables dans une manière demi-empirique par voie expérimentale sont:

- ✓ *le paramètre d'écart énergétique*, Δ (**10*Dq*** );
- ✓ *le paramètre de répulsion interélectronique*, **B**.

En considérant $B_0$ le paramètre des répulsions interélectroniques dans un *ion métallique libre*, dans un *composé complexe* le paramètre correspondant, **B**, est *diminué*. Cette diminution sera justifié par *le degré de covalence de la liaison métal – ligand*, respectivement par la participation des orbitales du type *d* de l'ion métallique à la formation des *orbitales moléculaires (effet néfélauxetique)*.

Dans le tableau V.10 sont présentés les paramètres **10*Dq***, **B** et $B_0$, (déduits à l'aide des sperctres électroniques) pour une série de composés octaédriques.

Tableuau V.10. Valeurs expérimentales des paramètres 10*Dq*, B, $B_0$ et β.

| *Combinaison complexe* | **10*Dq*** (cm⁻¹) | *B* (complexe) (cm⁻¹) | $B_0$ (ion libre) (cm⁻¹) | β (B/ $B_0$) |
|---|---|---|---|---|
| $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ | 17400 | 725 | 918 | 0,79 |
| $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ | 17500 | 620 | | 0,68 |
| $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ | 21600 | 650 | | 0,71 |
| $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ | 8500 | 940 | 1041 | 0,90 |
| $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ | 10800 | 890 | | 0,86 |
| $[Ni^{II}F_6]^{4-}$ (en $NiF_2$) | 7500 | 960 | | 0,92 |
| $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ | 18000 | 540 | 1100 | 0,49 |
| $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ | 22900 | 620 | | 0,56 |
| $[Mn^{II}F_6]^{4-}$ (en $MnF_2$) | 8000 | 845 | 900 | 0,94 |

La signification des valeurs du rapport **β** = $B/B_0$ (*paramètre de la série néfélauxetique*) est la suivante:

- ✓ des valeurs *proches de l'unité* de ce paramètre indiquent une interaction *essentiellement électrostatique* entre l'ion métallique et les ligands (par exemple $NiF_2$ et $MnF_2$);
- ✓ des valeurs basses du paramètre **β** ($\beta = B/B_0 < 1$) indiquent une interaction métal – ligand avec un *caractère covalent marqué*; autrement dit, les répulsions entre les électrons *d* dans le complexe sont plus faibles que celles caractérisant l'ion libre correspondant.

Pour une série de complexes ayant le même centre métallique l'effet néfélauxetique augmente dans l'ordre (*série néfélauxetique des ligands*):

$$F^- < H_2O < NH_3 < en < ox^{2-} < NCS^- < Cl^- < CN^- < Br^- < I$$

$$\xrightarrow{\hspace{10cm}}$$

effet néfélauxetique augmente

**$B/B_0$** diminue

Analogiquement, pour une série de complexes ayant les mêmes ligands, l'éffet néfélauxetique augmente dans l'ordre (*série néfélauxetique des métaux*):

$$Mn(II) < Ni(II) \approx Co(II) < Mo(II) < Re(IV) < Fe(III) < Ir(III) < Co(III) < Mn(IV)$$

$$\xrightarrow{\hspace{10cm}}$$

effet néfélauxetique augmente

**$B/B_0$** diminue

L'effet néfélauxetique peut être présenté, dans une manière approximative, comme une *fonction multiplicative simple des paramètres indépendants* des ligands et du centre métallique:

$$\boxed{(\mathbf{B_0}\text{-}\mathbf{B})/\mathbf{B_0} = (\mathbf{1}\text{-}\,\boldsymbol{\beta}) \approx \boldsymbol{h}\ (\text{ligands}) \cdot \boldsymbol{k}\ (\text{métal})} \qquad (V.4)$$

*Tableau V.11*. Quelques valeurs ***h*** et ***k*** typiques.

| Ion métallique | ***k*** | Ligands | ***h*** |
|---|---|---|---|
| Co(II) | 0,24 | $6Br^-$ | 2,3 |
| Co(III) | 0,35 | $6Cl^-$ | 2,0 |
| Cr(III) | 0,21 | $6CN^-$ | 2,0 |
| Fe(III) | 0,24 | 3en | 1,5 |
| Mn(II) | 0,07 | $6F^-$ | 0,8 |
| Ni(II) | 0,12 | $6H_2O$ | 1,0 |
| V(II) | 0,08 | $6NH_3$ | 1,4 |

Par exemple, en utilisant les valeurs données dans le table V.11 on peut déduire que:

✓ pour le complexe $[NiF_6]^{4-}$:

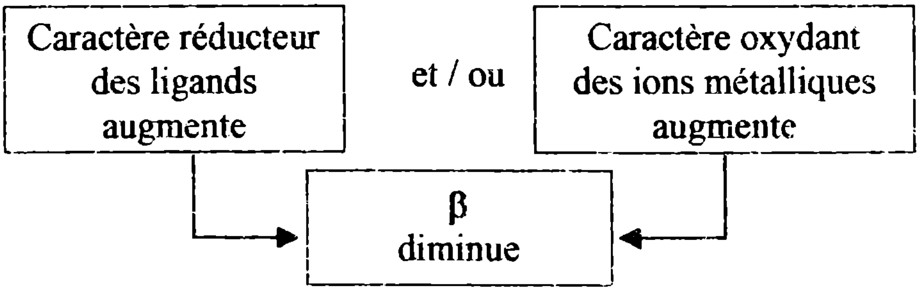
$(\mathbf{B_0}\text{-}\mathbf{B})/\mathbf{B_0} = (1-\beta) = 0{,}8\cdot 0{,}12 = 0{,}096$; $\mathbf{B}/\mathbf{B_0} = 0{,}904$, ce qui signifie que dans le complexe **B** est réduit avec ≈ 10% par rapport au $\mathbf{B_0}$ (correspondant à l'ion $Ni^{2+}$ libre);

✓ pour $[Co(NH_3)_6]^{3+}$:

$(1-\beta) = 1{,}4\cdot 0{,}35 = 0{,}49$

**B** (dans le complexe) est approximativement la moitié de la valeur $\mathbf{B_0}$ (dans l'ion libre $Co^{3+}$).

En généralisant, on peut relever les tendances suivantes:


Caractère réducteur des ligands augmente
et / ou
Caractère oxydant des ions métalliques augmente
β diminue

Ou, respectivement:

**B** *diminue* au fur et à mesure que
la charge négative est transférée du ligand au centre métallique

Une explication pour ces tendances peut être la suivante:

✓ dans un cas limite des complexes formés par les métaux de la première série de tansition, on peut considérer que la contribution des orbitales *3d* est si faible qu'on peut la négliger;

✓ par suite, les liaisons assurant la cohésion du complexe sont formées primordialement avec la contribution des orbitales *4s* et *4p* de l'ion métallique;

✓ au passage de l'état de ion libre au celui de complexe, les ligands partagent une partie de leur densité électronique avec les orbitales périphériques (*4s* et / ou *4p*) du centre métallique;

✓ ces orbitales sont les orbitales les plus pénetrantes du métal; par conséquence on peut apprécier que la densité électronique donnée par les ligands sera située entre le "coeur" du métal (noyau et couches électroniques intérieures) et les orbitales *3d*;

- ✓ par suite, les électrons *3d* seront plus écranés (par rapport à la charge nucléaire):
  - dans le complexe que dans l'ion libre;
  - dans les complexes caractérisés par une donation ligand métal significative que dans les complexes où cette donation est faible;
- ✓ l'amplification de cet éffet d'ecran a comme conséquence une augmentation du caractère diffus des orbitales *3d*, et, par suite, une augmentation de l'écart moyen de ces orbitales;
- ✓ l'augmentation de l'écart moyen des orbitales *3d* est associée à la diminution des répulsions interélectroniques, respectivement du rapport $\mathbf{B/B_0}$, ce qui correspond à une augmentation de l'effet néfélauxetique.

Ajoutons, au fin de cette justification, que le nom "*néfélauxetique*" signifie justement "*expansion du nuage*".

En somme, la magnitude de l'effet néfélauxetique dépend de:

- la nature de l'ion métallique;
- son degré d'oxydation;
- la nature des ligands.

Des intervalles des valeurs de la magnitude du rapport $\mathbf{B/B_0}$ pour certaines catégories de complexes sont présentés dans ce qui suit:

- pour les hexaaquacomplexes des ions $M^{2+}$ de la série *3d* les valeurs du raport $\mathbf{B/B_0}$ rangent dans l'intervalle 0,8 – 0,9;
- pour de nombreux complexes ayant l'iode ou le soufre comme atomes donneurs des ligands l'intervalle des valeurs du rapport $\mathbf{B/B_0}$ est 0,5 – 0,9;
- certains complexes du type "*bas spin*" du Co(II) ont des valeurs comprises dans l'intervalle 0,1 – 0,3.

Toutefois, les effets ci-dessus mentionnés peuvent être associés seulement à des faibles expansions des "nuages" *3d*; soulignons pourtant qu'entre l'énergie de répulsion interélectronique et la séparation électron – électron il y a une relation de proportionnalité inverse. En conséquence, la relation entre **B** et le degré d'expansion du "nuage électronique" *3d* est aussi *de réciprocité* plutôt que *linéaire*.

Par suite, le traitement de la liaison dans les composés complexes dans les termes de la théorie du champ cristallin peut être considéré un *cas limite* (ignorant le *recouvrement des orbitales atomiques* des deux catégories de parténaires) dans la *théorie des orbitales moléculaires*.

On doit préciser, pourtant, que le traitement complet de la liaison métal – ligand dans les termes du *modèle des orbitales moléculaires*, en partant seulement des expressions des fonctions d'onde, comporte de nombreuses difficultés; par coséquent, plusieures méthodes de calcul *demi-empiriques* ont été mises en oeuvre, la valabilité de ces méthodes étant vérifiée par l'exactité de l'évaluation du paramétre d'écart énergétique $\Delta$ (**10*Dq***).

Pour une meilleure compréhension des point de vue des deux théories (*du champ cristallin* et *des orbitales moléculaires*) analysons, suivant les deux perspectives, l'interaction d'un ion métallique hypothétique $\mathbf{M}^+$ avec un ligand **L**:

- Etant donnés le déficit électronique du centre métallique et l'existence d'une paire d'électrons non-liants au ligand, l'interaction entre les deux parténaires peut être considérée, en fond, une relation du type *acide de Lewis* ($\mathbf{M}^+$) – *base de Lewis* (**L**):

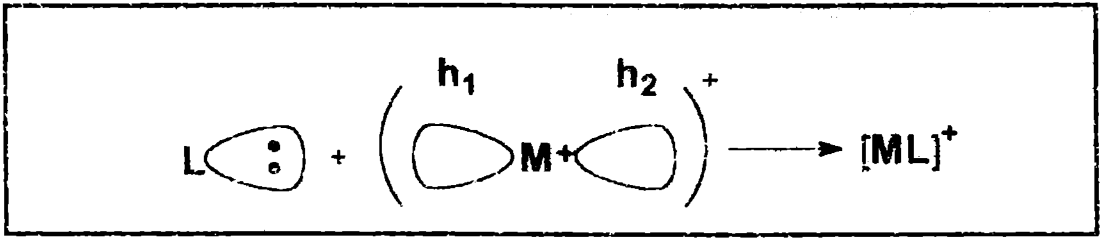


*Figure V.30*. Représentation de l'interaction des orbitales formant une liaison σ métal – ligand.

Dans l'exemple hypothétique pris en discussion (figure V.31) l'ion métallique possède *deux orbitales colinéaires*, initiallement *dégénérées*, $\mathbf{h}_1$ et $\mathbf{h}_2$ (soit deux orbitales *sp*) dans lesquelles est placé *un électron*.

- Dans partie gauche de la figure V.31 sont illustrés les les phénomènes suivants:
  - ✓ comme conséquence de l'effet perturbateur (répulsif) de la paire d'électrons du ligand, la dégénération des deux orbitales $\mathbf{h}_1$, $\mathbf{h}_2$ du centre métallique sera annulée, leur écartement énergétique ayant comme résultat les orbitales $\mathbf{h}_1$'et $\mathbf{h}_2$', E($\mathbf{h}_2$') > ($\mathbf{h}_1$');
  - ✓ l'orbitale $\mathbf{h}_2$' est dirigée vers l'orbitale (occupée avec deux électrons) du ligand.
  - ✓ l'électron célibataire du métal occupera l'orbitale $\mathbf{h}_1$', d'énergie plus basse.

  *L'écart énergétique **E(h₂') - E(h₁')** représente le paramètre 10Dq; c'est le modèle du champ cristallin.*

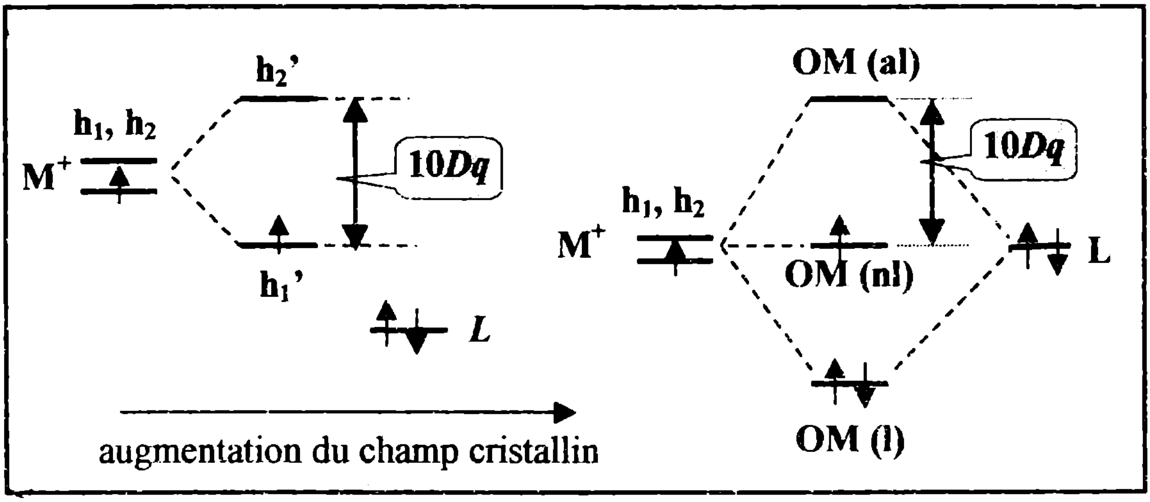


*Figure V.31*. Illustration de la relation entre le modèle du champ cristallin et le modéle des orbitales moléculaires.

- *Le modèle des orbitales moléculaires* (partie droite de la figureV.31) prend en compte:
  - ✓ le *recouvrement* de l'orbitale **h₂** de l'ion métallique avec l'orbiatle occupée du ligand, en résultant *deux orbitales moléculaires*, l'une *liante*, **OM(l)** ou $\Psi_l$, d'énergie plus basse, et l'autre *anti-liante*, **OM(al)** ou $\Psi_{al}$, d'énergie plus élevée;
  - ✓ l'autre orbitale de l'ion métallique, **h₁**, n'étant pas dirigée vers l'orbitale du ligand, ne participe pas à la formation de la liaison, elle reste une orbitale *non-liante*, **OM(nl)** ou $\Psi_{nl}$ (avec l'énergie non-modifiée).

En somme, *trois orbitales* des deux parténaires (**h₁** et **h₂** de l'ion métallique et l'orbitale $\phi_L$ du ligand) ont généré, par *combinaison linéaire*, *trois orbitales moléculaires*, $\Psi_l$, $\Psi_{nl}$ et $\Psi_{al}$. En simplifiant (négligeant la participation de l'orbitale **h₁**) les expressions de cette combinaison linéaire sont:

$$\Psi_l = N(\mathbf{h}_2 + \lambda\,\phi_L)\ ;\quad \Psi_{al} = N(\mathbf{h}_2 - \lambda\,\phi_L) \qquad (V.5)$$

*L'écart énergétique* entre l'orbitale *anti-liante* et l'orbitale *non-liante* (qui correspond, le même temps, à *l'énergie de la première transition électronique*) représente le paramètre **10*Dq***, exprimé, cette fois-ci, dans les termes de la *théorie des orbitales moléculaires*.

Les *conclusions* des deux modèles sont, dans les grandes lignes, similaires:

➢ *l'électron célibataire* de l'ion métallique est situé dans l'orbitale *la plus éloignée que possible* du ligand;

- *l'absorbtion* d'une énergie égale à **10*Dq*** provoque la *promotion* de cet électron dans une *orbitale moléculaire dirigée vers le ligand*;
- la présence d'un *électron* dans une orbitale moléculaire dirigée *vers le ligand diminue la stabilité* du système;
- *l'écart énergétique* **10*Dq***, mesuré par l'énergie de la transition électronique respective, est *proportionnel avec l'intensité de l'interaction métal – ligand.*

Rappelons que la *condition* à accomplir pour la réalisation d'une liaison *covalente* (*orbitale moléculaire liante*) est la *compatibilité énergétique* et *de symétrie* entre les orbitales (*atomiques* ou *de base*, respectivement *de groupe*) des parténaires. Par conséquence:

- une *différence d'énergie majeure* entre les orbitales des parténaires aura comme résultat une *interaction essentiellement ionique*, qui sera mieux décrite dans les termes du *modèle du champ cristallin*;
- une *différence d'énergie mineure* (ou même *nulle*, voir la partie droite du diagramme V.31, qui représente le cas idéal) et *l'identité des propriétés de symétrie* des orbitales concernées vont favoriser une interaction *essentiellement covalente*, dont la résolution est plus adéquate dans les termes du *modèle des orbitales moléculaires*.

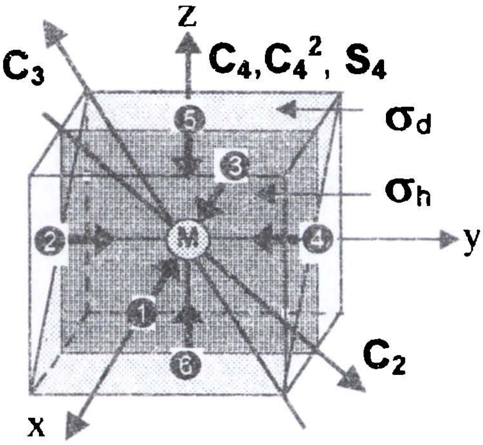
À ce point, suivant cette manière plutôt simplificatrice d'aborder le modèle des orbitales moléculaires, on doit faire quelques remarques concernant ces deux *principes fondamentaux* qui sont mis en œuvre dans la construction des *diagrammes d'orbitales moléculaire*:

- À l'égard du *recouvrement* des orbitales des deux catégories de parténaires (métal et ligands), respectivement de la *compatibilité de symétrie* entre les orbitales qui, par combinaison linéaire, vont générer les orbitales moléculaires, rappelons que celles-ci doivent être des *bases pour les mêmes représentations irréductibles* du groupe de symétrie correspondant.
- La stabilisation de l'orbitale moléculaire liante (par rapport à l'orbitale atomique ayant l'énergie la plus basse) et la déstabilisation de l'orbitale moléculaire anti-liante ( par rapport à l'orbitale atomique ayant l'énergie la plus élevée) sont déterminées par :
  - ✓ la magnitude du recouvrement des orbitales impliquées;
  - ✓ les énergies initiales de ces orbitales.

  Autrement dit, un recouvrement avancé et / ou des énergies plus proches que possible des orbitales atomiques relevantes favorisent un écart énergétique marqué des orbitales moléculaires liantes – anti-liantes.

La description des orbitales moléculaires d'un ***complexe métallique*** $\mathbf{ML_n}$ suit le méme raisonnement que celui appliqué dans le cas d'autres molécules (dites "simples"), $\mathbf{AX_n}$, les liaisons étant, dans les grandes lignes, similaires. Toutefois, bien que les composés complexes des métaux ne représentent pas un cas vraiment spécial, étant doné que la participation des orbitales *d* est particulièrement importante, ils manifestent souvent des caractéristiques qui reclament une discussion séparée.

□On va traiter, dans ce qui suit, dans une manière systématique, dans les termes du *modèle des orbitales moléculaires* et de la *théorie des groupes*, la formation des liaisons chimiques du type σ dans un ***complexe octaédrique***. Rappelons les *éléments de symétrie*, l'orientation des orbitales σ des ligands et le *tableau de caractères* du groupe octaédrique:



→ : orientation des orbitales σ des ligands ❶ - ❻

| $O_h$ | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2$ | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2+y^2+z^2$ |
| $A_{2g}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| $E_g$ | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | -1 | 2 | 0 | $(z^2, x^2-y^2)$ |
| $T_{1g}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | |
| $T_{2g}$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 3 | -1 | 0 | -1 | 1 | $(xz, yz, xy)$ |
| $A_{1u}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| $A_{2u}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | |
| $E_u$ | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | -2 | 0 | 1 | -2 | 0 | |
| $T_{1u}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | -1 | 0 | 1 | 1 | $(x, y, z)$ |
| $T_{2u}$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | -1 | |

*Figure V.32*. Éléments de symétrie, orientation des orbitales σ des ligands et tableau de caractères du groupe octaédrique.

Une *forme abréviée* du tableau de caractères, contenant seulement les opérations de rotation peut être utile (et sufisante) pour certaines séquences du raisonnement.

Observons que les orbitales que les ligands **1-6** utilisent pour la formation des liaison $\sigma$ sont dirigées vers le centre métallique, sur les axes $C_4$ de l'octaédre, qui se superposent sur les axes cartésiennes.

Les *étapes* de la construction du *diagramme d'orbitales moléculaires* sont les suivantes:

◆ *Identification des espèces de symétrie formées par les orbitales de valence de l'ion métallique.*

En connaissant la distribution spatiale de ces orbitales de valence (par exemple, pour un métal de la série *3d*: ***3d*, *4s*, *4p***) on établit les propriétés de symétrie des coordonnés de chaque orbitale et ensuite on établit l'espèce de symétrie des fonctions associées à ces orbitales:

- $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$: *sur* les axes *x*, *y*, *z*;
- $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$: sur les diagonales des plans *xy*, *xz*, *yz* (*entre* les axes);
- $p_x$, $p_y$, $p_z$: sur les axes *x*, *y*, *z*;
- *s*: distribution sphérique autour du centre.

En appliquant la méthode présentée dans l'annexe II (pour le groupe $D_{4h}$) ou simplement en valorifiant les informations données dans la partie droite du tableau de caractères, en résulte que les orbitales de valence du centre métallique forment dans le groupe $\mathbf{O_h}$ les suivantes espèces de symétrie (représentations irréductibles):

*Tableau V. 12.*
Espèces de symétrie des orbitales de valence d'un centre métallique *3d* d'un complexe octaédrique.

| | |
|---|---|
| *3d* : | $\mathbf{t_{2g}}$ ($d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$)<br>$\mathbf{e_g}$ ($d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$) |
| *4s* : | $\mathbf{a_{1g}}$ |
| *4p* : | $\mathbf{t_{1u}}$ |

◆ *Identification des réprésentations irréductibles formées par les six liaisons $\sigma$ métal-ligand,* ce qui correspond aux *représentations irréductibles formées par les orbitales des ligands* qui participent à la formation de ces liaisons:

- En utilise la forme abréviée du tableau de caractères on va établir l'effet de *l'une des opérations de symétrie appartenant à chaque classe sur chacun des ligands* (la même opération pour tous les ligands, soit celles dont les éléments de symétrie sont représentées dans la figure V.32).

| O | E | $(C_3)_2$ | $(C_2)_1$ | $C_4$ (z) | $C_4^2$ (z) | i $(O_h)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $L_1$ (1)→ | (1)<br>1 | (4)<br>0 | (3)<br>0 | (2)<br>0 | (3)<br>0 | (3)<br>0 |
| $L_2$ (2) → | (2)<br>1 | (5)<br>0 | (5)<br>0 | (3)<br>0 | (4)<br>0 | (4)<br>0 |
| $L_3$ (3) → | (3)<br>1 | (2)<br>0 | (1)<br>0 | (4)<br>0 | (1)<br>0 | (1)<br>0 |
| $L_4$ (4) → | (4)<br>1 | (6)<br>0 | (6)<br>0 | (1)<br>0 | (2)<br>0 | (2)<br>0 |
| $L_5$ (5) → | (5)<br>1 | (3)<br>0 | (2)<br>0 | (5)<br>1 | (5)<br>1 | (6)<br>0 |
| $L_6$ (6) → | (6)<br>1 | (1)<br>0 | (4)<br>0 | (6)<br>1 | (6)<br>1 | (5)<br>0 |
| $\Gamma_\sigma$ | 6 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 |

*Tableau V.13*. Effet de certains opérations de symétrie du groupe $O_h$ sur les orbitale σ des ligands

Dans le tableau V.13:

- ✓ les colonnes 2-7 contiennent, entre des paranthèses, les symboles des orbitales résultées comme effet des opérations de symétrie convenues sur chacune des orbitales σ des ligands $L_1$ –$L_6$ et, au dessous de ces symboles, les *caractères* correspondants (le caractère sera ±1 lorsque l'effet d'une opération de symétrie est (±) la fonction initiale et 0 lorsque l'effet est une autre fonction);
- ✓ la dernière rangée du tableau donne les sommes des caractères ainsi déduits; ces sommes correspondent à une représentation réductible du groupe **O** (**O**$_h$); on la réduit aux représentations irréductibles composantes en utilisant la formule *(V.6)*, où:

$$n_\Gamma = 1/h \sum_g n_g \chi_R \chi_\Gamma \qquad (V.6)$$

- $n_\Gamma$ – nombre de représentations irréductibles $\Gamma_i$ comprises dans la repésentation réductible R;
- h – ordre du groupe (nombre total des opérations de symétrie);
- $n_g$ – nombre d'opérations formant la classe *g*;
- $\chi_R$, $\chi_\Gamma$ – caractères des repésentations réductibles (**R**) et irréductibles (Γ).

À ce point, on déduira, dans une première étape, les représentations irréductibles en faisant abstraction de leurs propriétés d'l'inversion, celles-ci pouvant ensuite être déduites facilement à l'aide de la méthode de l'inspection.

Par exemple, calculons le nombre des représentations irréductibles $A_{1(g)}$ contenues dans la représentation réductible $\Gamma_\sigma$:

- ✓ compte tenu du tableau de caractères abrévié qu'on a utilisé, l'ordre du groupe sera: $h = 1\ (E) + 8\ (C_3) + 6\ (C_2) + 6\ (C_4) + 3\ (C_4^2) = 24$;
- ✓ par suite: $n\ (A_1) = 1/24\ (1\cdot6\cdot1 + 8\cdot0\cdot1 + 6\cdot0\cdot1 + 6\cdot2\cdot1 + 3\cdot2\cdot1) = 1$

Suivant la même manière, on trouve que les repésentations irréductibles formant $\Gamma_\sigma$ sont:

$$\boxed{\Gamma_\sigma = A_1 + E + T_1}$$

- Ces représentations irréductibles sont le résultat des *combinaisons linéaires* des orbitales des ligands (dont les orbitales individuelles ne représentent pas des espèces de symétrie du groupe).
  - ✓ l'une de ces combiaisons linéaires correspondera au signe + de toutes les orbitales individuelles; dans un groupe $O_h$ elle sera $A_{1g}$;
  - ✓ à partir d'ici, les propriétés d'inversion des autres représentations sont déduites avec la *méthode de l'inspection*: une somme égale à zéro des caractères (telle celle ci-dessus déduite) est possible (voir le tableau complet) seulement dans le cas:

$$\boxed{\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u}}$$

- La manière systématique d'obtenir la description détaillée du *groupe des orbitales des ligands*, c'est-à-dire les expressions de leurs combinaisons linéaires, est *la méthode de projection des opérateurs* (voir annexe III).

- Pour la séquence suivante du raisonnement il est utile d'avoir une image d'ensemble du *groupe des orbitales σ des ligands*, dont les relations des combinaisons linéaires (*(V.7) - (V.9)* dans le tableau V.14) sont déduites dans l'annexe III.

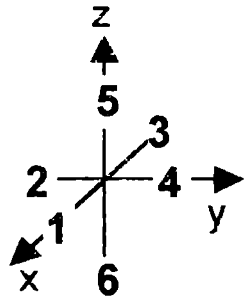
| | | | |
|---|---|---|---|
|  | $a_{1g}$ | $1/\sqrt{6}\cdot(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ | *(V 7)* |
| | $e_g$ | $\Phi_1$: $1/\sqrt{12}\cdot(-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4+2\sigma_5+2\sigma_6)$<br>$\Phi_2$: $1/2\ \cdot(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$ | *(V.8)* |
| | $t_{1u}$ | $\Phi_1$: $1/\sqrt{2}\ \cdot(\sigma_1-\sigma_3)$<br>$\Phi_2$: $1/\sqrt{2}\ \cdot(\sigma_4-\sigma_2)$<br>$\Phi_3$: $1/\sqrt{2}\ \cdot(\sigma_5-\sigma_6)$ | *(V.9)* |

*Tableau V.14.* Orbitales de groupe (σ) des ligands dans un complexe OC-6.

Dans ce qui suit (figure V.33) sont représentées graphiquement les distributions spatiales de ces combinaisons linéaires formant les espèces de symétrie du groupe des orbitales des ligands qui participent à la formation des liaisons σ métal – ligand (OGLσ):

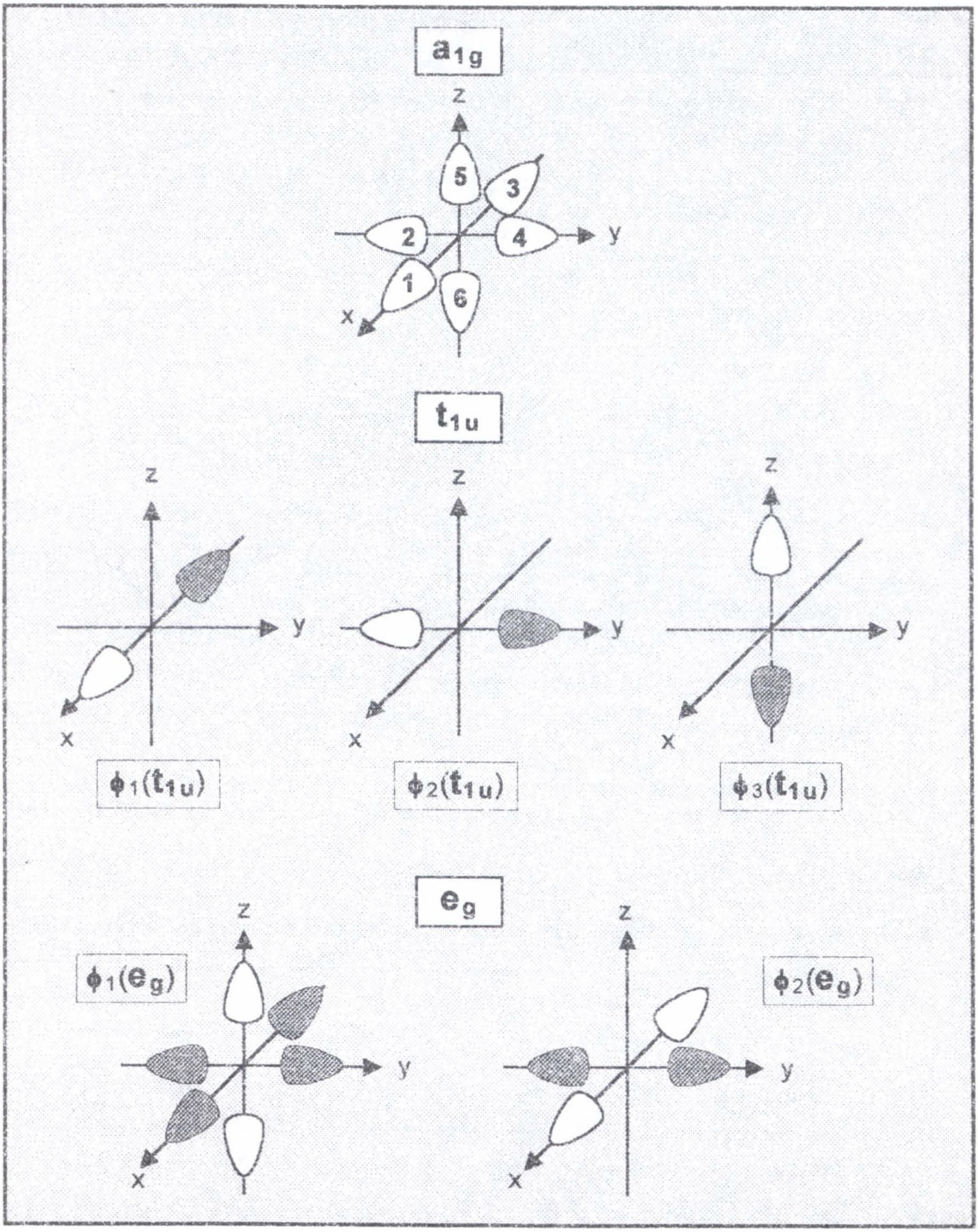


*Figure V.33*. Distributions spatiales des orbitales de groupe des ligands qui participent à la formation des liaisons σ métal – ligand (OGLσ).

*Tableau V.15*. Correspondance espèces de symétrie des orbitales de valence du centre métallique - espèces de symétrie du groupe d'orbitales σ des ligands.

| Espèces de symétrie | Orbitales de valence de l'ion métallique | Groupe d'orbitales σ des ligands |
|---|---|---|
| $a_{1g}$ | n*s* : **s** | $1/\sqrt{6}\cdot(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |
| $e_g$ | (n-1)*d* $\begin{cases} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{cases}$ | $1/\sqrt{12}\cdot(2\sigma_6-\sigma_4+2\sigma_5-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_1)$<br>$1/2\cdot(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$ |
| $t_{1u}$ | n*p* $\begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$ | $1/\sqrt{2}\cdot(\sigma_1-\sigma_3)$<br>$1/\sqrt{2}\cdot(\sigma_4-\sigma_2)$<br>$1/\sqrt{2}\cdot(\sigma_5-\sigma_6)$ |
| $t_{2g}$ | (n-1)*d*: $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ | - |

◆ La combinaison entre les orbitales de *même symétrie* du centre métallique et des ligands conduit, pour chaque *paire* d'orbitales qui se combinent, à *deux orbitales moléculaires*, l'une *liante* (**OML**$^\sigma$ ou $\Psi^{\sigma l}$) et l'autre *anti-liante* (**OMAL**$^\sigma$ ou $\Psi^{\sigma al}$, relations *V.10*, *V.11*, où les constantes $a_l$, $b_l$, $a_l'$, $b_l'$ sont, toutes, positives:):

$$a_{1g}:\ \phi_M+\phi_{6L}\ \begin{cases} \xrightarrow{(V.10)}\ \Psi^{\sigma l}(a_{1g}) = a_l\cdot s_M + b_l\cdot(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)_{6L} \\ \xrightarrow{(V.11)}\ \Psi^{\sigma al}(a_{1g}) = a_l'\cdot s_M - b_l'\cdot(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)_{6L} \end{cases}$$

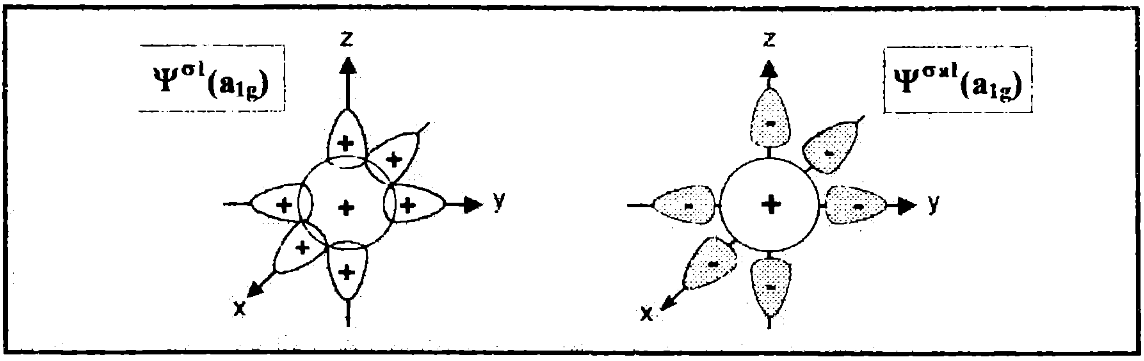


*Figure V.34*. Orbitales moléculaires σ de symétrie $a_{1g}$ (liante et anti-liante).

$t_{1u}: \phi_M + \phi_{6L}$

(V.12)

$$\begin{cases} \{\Psi^{\sigma l}(t_{1u})\}_1 = a_2 \cdot (p_x)_M + b_2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_3)_{6L} \\ \{\Psi^{\sigma al}(t_{1u})\}_1 = a_2' \cdot (p_x)_M - b_2' \cdot ((\sigma_1 - \sigma_3)_{6L} \end{cases}$$

(V.14, 15)

$$\begin{cases} \{\Psi^{\sigma l}(t_{1u})\}_2 = a_2 \cdot (p_y)_M + b_2 \cdot (\sigma_4 - \sigma_2)_{6L} \\ \{\Psi^{\sigma al}(t_{1u})\}_2 = a_2' \cdot (p_y)_M - b_2' \cdot (\sigma_4 - \sigma_2)_{6L} \end{cases}$$

(V.16, 17)

$$\begin{cases} \{\Psi^{\sigma l}(t_{1u})\}_3 = a_2 \cdot (p_z)_M + b_2 \cdot (\sigma_5 - \sigma_6)_{6L} \\ \{\Psi^{\sigma al}(t_{1u})\}_3 = a_2' \cdot (p_z)_M - b_2' \cdot (\sigma_5 - \sigma_6)_{6L} \end{cases}$$

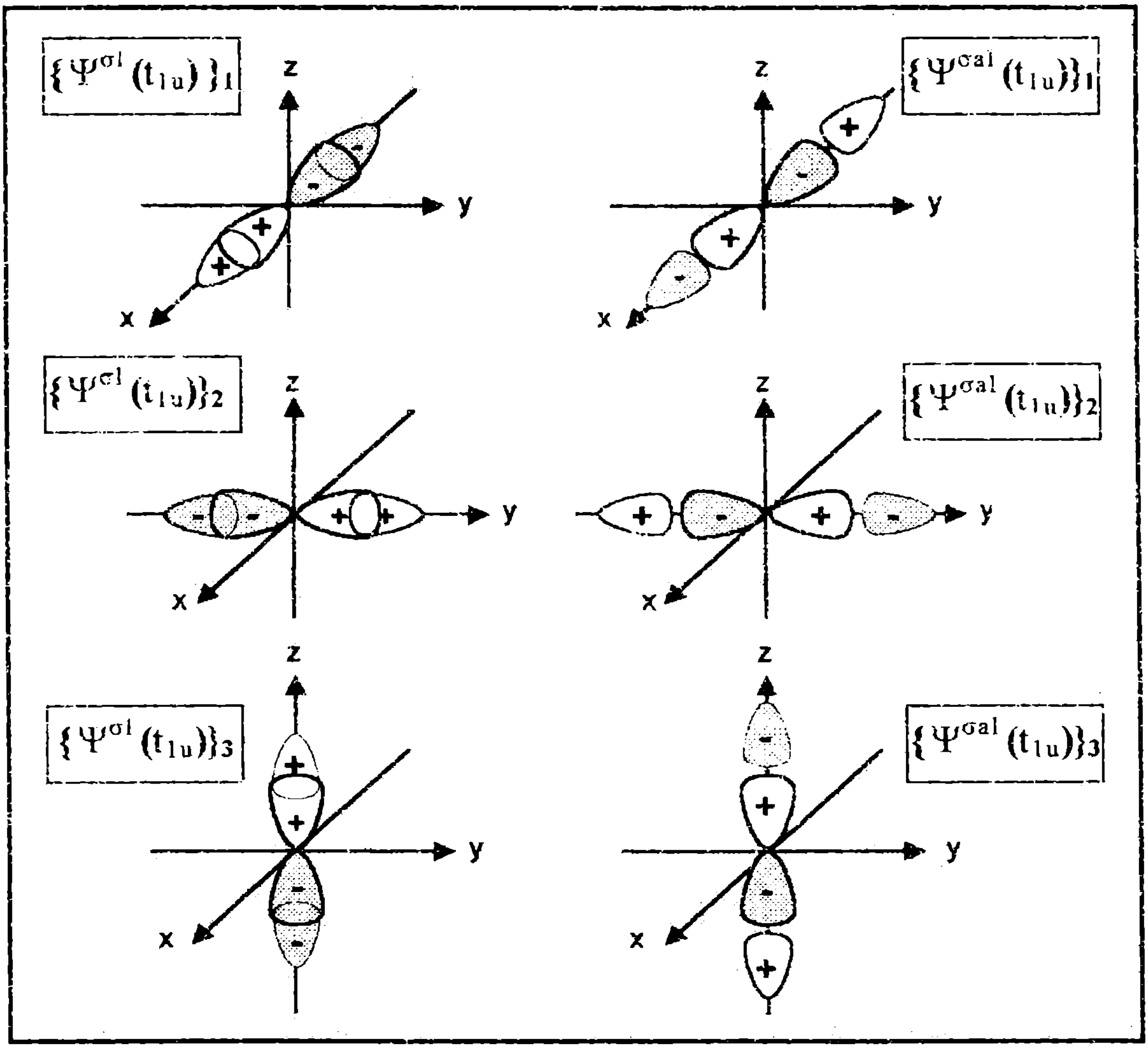


*Figure V.35*. Orbitales moléculaires σ de symétrie $t_{1u}$ (liantes et antiliantes).

(V.18, 19)

$$\left\{\begin{array}{l}\{\Psi^{\sigma l}(e_g)\}_1 = a_3\cdot(d_{z^2})_M + b_3\cdot(2\sigma_6-\sigma_4+2\sigma_5-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_1)_{6L}\\ \{\Psi^{\sigma al}(e_g)\}_1 = a_3'\cdot(d_{z^2})_M - b_3'\cdot(2\sigma_6-\sigma_4+2\sigma_5-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_1)_{6L}\end{array}\right.$$

$e_g$: $\phi_M + \phi_{6L}$

(V.20, 21)

$$\left\{\begin{array}{l}\{\Psi^{\sigma l}(e_g)\}_2 = a_4\cdot(d_{x^2-y^2})_M + b_4\cdot(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)_{6L}\\ \{\Psi^{\sigma al}(e_g)\}_2 = a_4'\cdot(d_{x^2-y^2})_M - b_4'\cdot(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)_{6L}\end{array}\right.$$

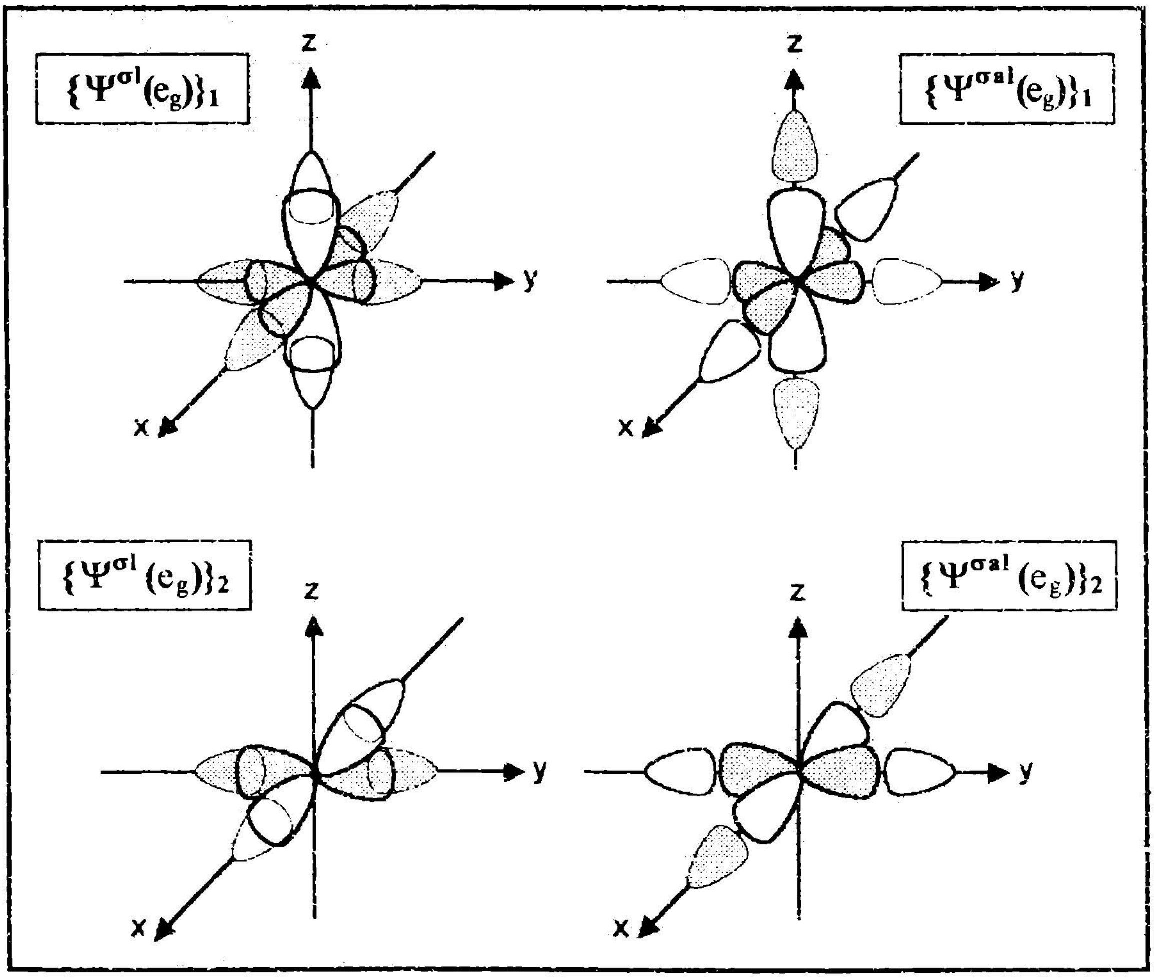

$\{\Psi^{\sigma l}(e_g)\}_1$
z
y
x
z
$\{\Psi^{\sigma al}(e_g)\}_1$
y
x
$\{\Psi^{\sigma l}(e_g)\}_2$
z
y
x
z
$\{\Psi^{\sigma al}(e_g)\}_2$
y
x

*Figure V.36*. Orbitales moléculaires σ de symétrie $e_g$ (liantes et antiliantes)

Les orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$ du centre métallique n'ont pas un correspondant de même symétrie ($t_{2g}$) dans le grupe d'orbitales σ des ligands; par suite, en absence des liaisons π, elles forment des *orbitales moléculaires non-liantes*.

- Les considérants de symétrie et la théorie des groupes ne donnet pas des renseignemets concernant *l'énergie des orbiales moléculaires* ainsi formées. On peut pourtant apprécier que, en ce qui concerne la *magnitude relative des interactions métal – ligand* dont le résultat est la formation de ces orbitales moléculaires, en raison des *différences de compacité radiale*, l'ordre decroissant des *interactions de liaison* des orbitales de valence de l'ion métallique avec le groupe d'orbitales σ des ligands est le suivant:

$$4s > 4p > 3d$$

Un *diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires* donne *l'ordre relatif des niveaux énergétiques* (voir figure V.37):

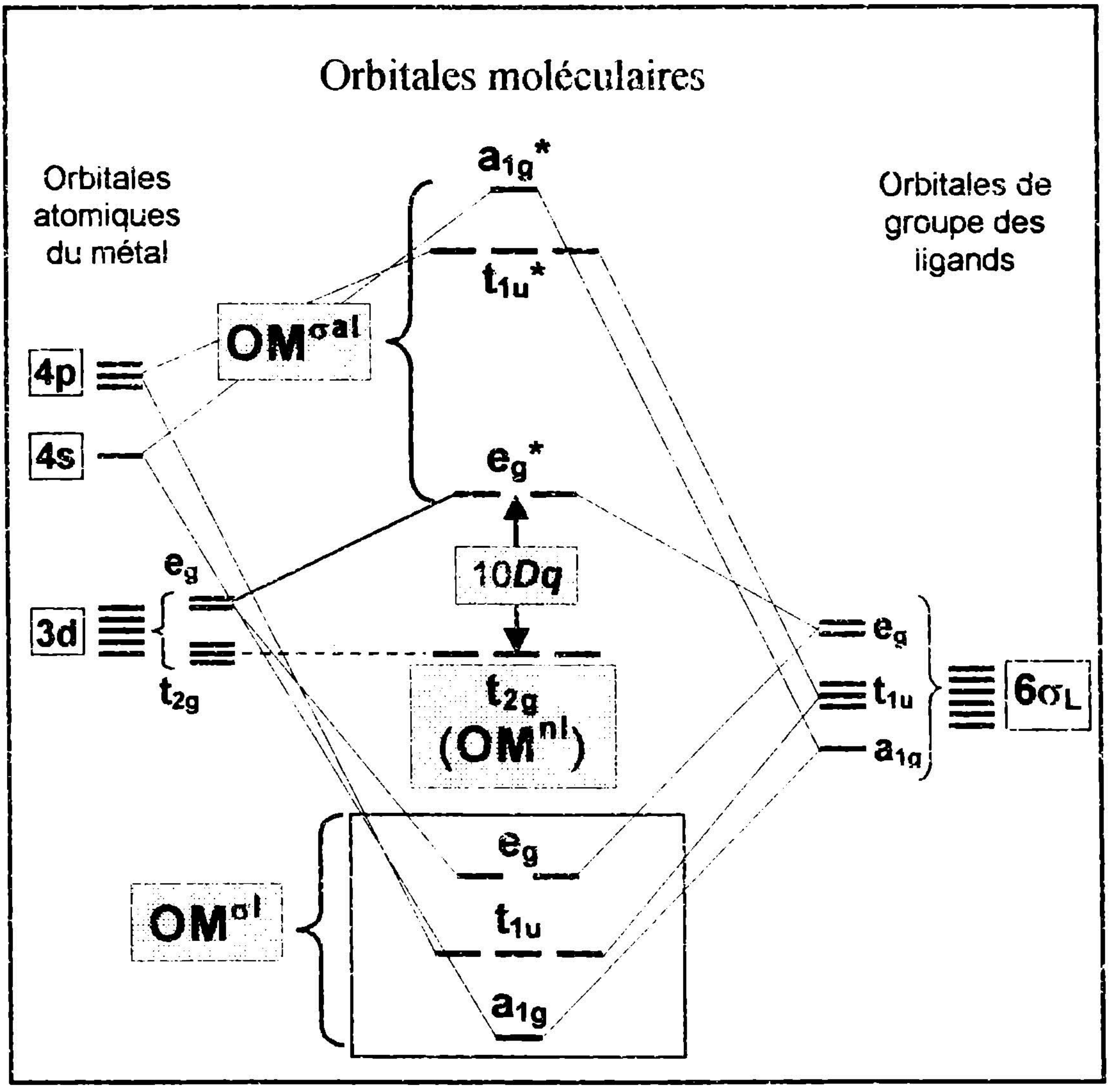
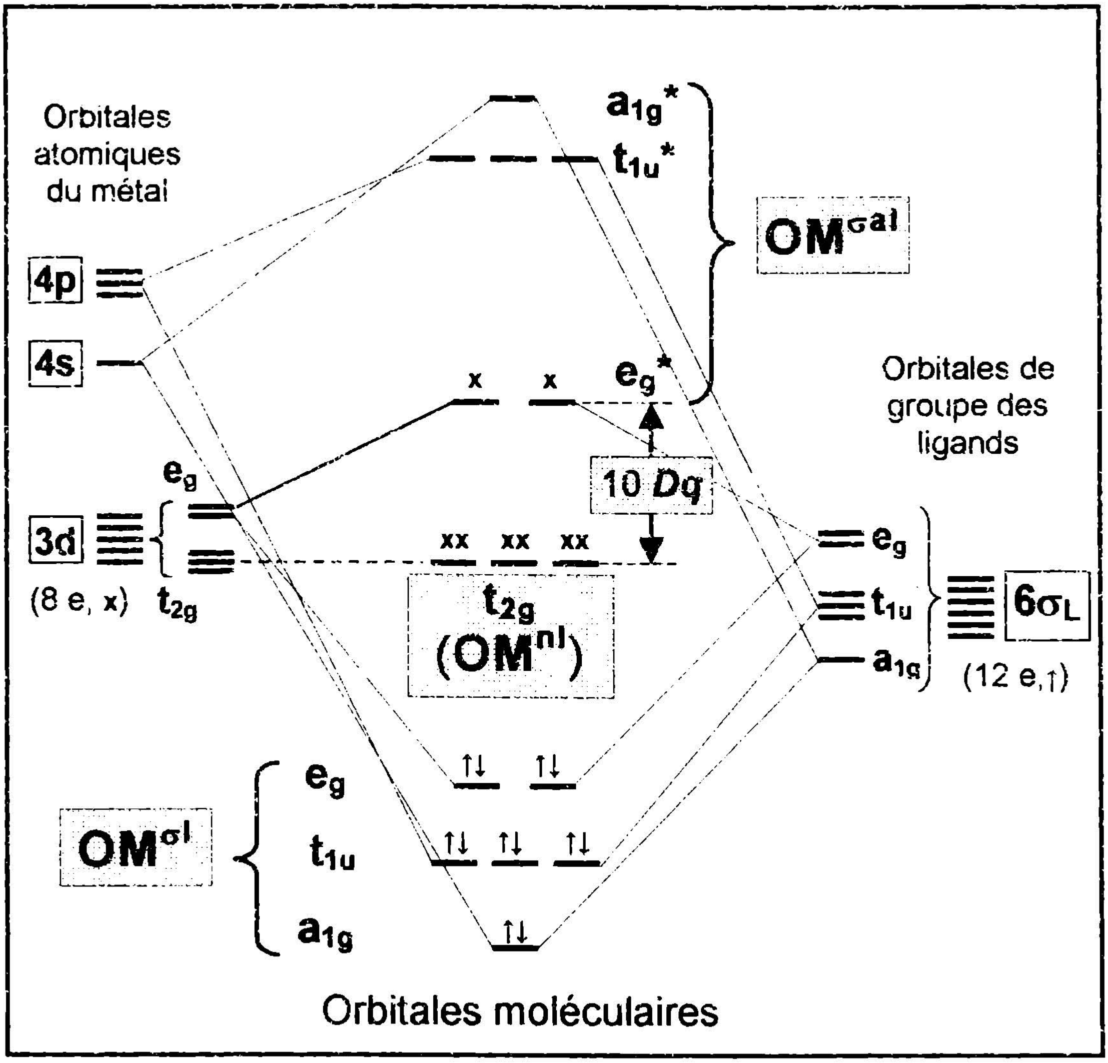

Orbitales moléculaires
Orbitales atomiques du métal
Orbitales de groupe des ligands
$a_{1g}^*$
$t_{1u}^*$
$OM^{\sigma a l}$
4p
4s
$e_g^*$
10Dq
$e_g$
3d
$t_{2g}$
$t_{2g}$ $(OM^{nl})$
$e_g$
$t_{1u}$
$a_{1g}$
$6\sigma_L$
$OM^{\sigma l}$
$e_g$
$t_{1u}$
$a_{1g}$

Figure V.37. Diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires (interactions métal – ligand exclussivement *localisées*, du type σ) pour un complexe octaédrique d'un métal de la première série de transition.

- La dernière étape (théorique) est le placement des électrons dans les orbitales moléculaires ainsi formées.
  - ✓ On considère que chaque *ligand* (*anionique*, tel que $Cl^-$, ou *molécule neutre*, comme est, par exemple $NH_3$), agissant comme un *$\sigma$-donneur*, offre une paire d'électrons, qui seront ensuite "partagés" avec l'ion métallique, dans le sens que ces douze électrons (6 ligands · 2 électrons) seront placés dans les orbitales ayant les énergies les plus basses, respectivement les *orbitales moléculaires liantes* $\mathbf{a_{1g}}$, $\mathbf{t_{1u}}$, $\mathbf{e_g}$.
  - ✓ En considérant le cas général d'une configuration $d^n$ de l'ion métallique, les *n* électrons occuperont les orbitales *non-liantes* $\mathbf{t_{2g}}$ et, eventuellement, celles *anti-liantes* $\mathbf{e_g}$*. Par exemple, dans le cas de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $Ni^{2+}$: $d^8$:

*Figure V.38.* Diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

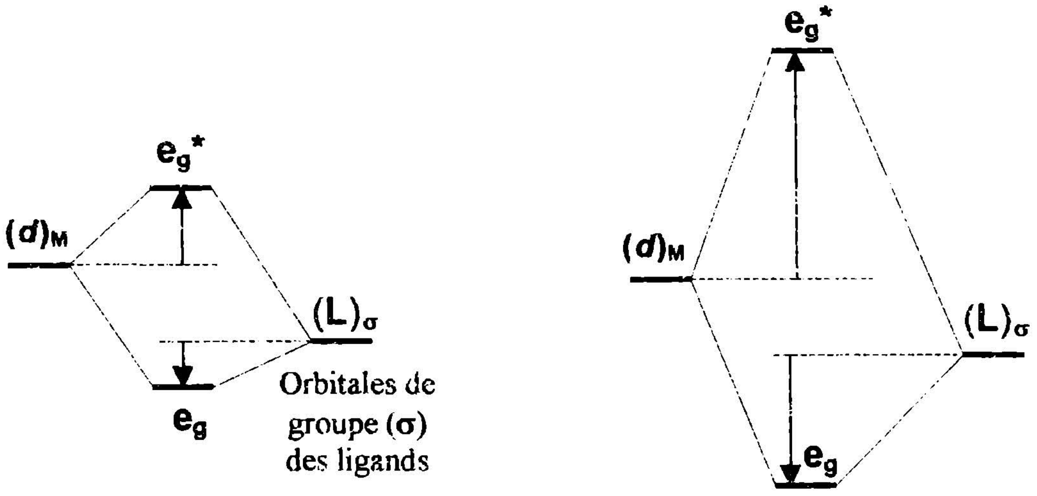

Orbitales atomiques du métal
4p
4s
3d
$e_g$
$t_{2g}$
(8 e, x)
$a_{1g}$*
$t_{1u}$*
$OM^{\sigma al}$
x x
$e_g$*
10 Dq
xx xx xx
$t_{2g}$
$(OM^{nl})$
Orbitales de groupe des ligands
$e_g$
$t_{1u}$
$a_{1g}$
$6\sigma_L$
(12 e,↑)
$OM^{\sigma l}$
$e_g$
$t_{1u}$
$a_{1g}$
↑↓
Orbitales moléculaires

La notation différente des électrons (↑ et **x**) compte tenu de leur provénience dans la figure V.38 ne signifie pas, évidemment, qu'ils seraient différents; elle a simplement le rôle de mettre en évidence la connexion entre le *modèle des orbitales moléculaires*, à présent discuté, et les idées de la *théorie du champ cristallin*:

✓ les premières six orbitales moléculaires, $\mathbf{a_{1g}}$, $\mathbf{t_{1u}}$, $\mathbf{e_g}$, d'énergie relativement basse, correspondent aux forces attractives, de liaison, entre l'ion métallique et les ligands;

✓ la distribution des *n* électrons du métal entre les orbitales moléculaires $\mathbf{t_{2g}}$ et $\mathbf{e_g}$* correspond aux principes de la théorie du champ cristallin.

Rappelons que conformement à la *théorie du champ cristallin* ***l'écart énergétique*** $t_{2g}$ - $e_g$ est une conséquence de la *répulsion différenciée* entre les différents électrons de l'ion métallique et les ligands, considérés des charges négatives ponctuelles; selon le schéma des *orbitales moléculaires* cet écart est considéré une conséquence du caractère *antiliante* des orbitales $\mathbf{e_g}$*; des énergies antiliantes (répulsives) élevées des orbitales moléculaires $\mathbf{e_g}$* sont associées avec des énergies liantes (attractives) également élevées des orbitales moléculaires $\mathbf{e_g}$; l'écart énergétique des orbitales $\mathbf{e_g}$ et $\mathbf{e_g}$* est sous l'influence du caractère *σ-donneur* des ligands:



**Interactions σ M - L**
***faibles* coduisent à:**
- stabilisations faibles des orbitales $\mathbf{e_g}$;
- destabilisations faibles des orbitales $\mathbf{e_g}$*.

**Interactions σ M - L**
***fortes* coduisent à:**
- stabilisations fortes des orbitales $\mathbf{e_g}$;
- destabilisations fortes des orbitales $\mathbf{e_g}$*.

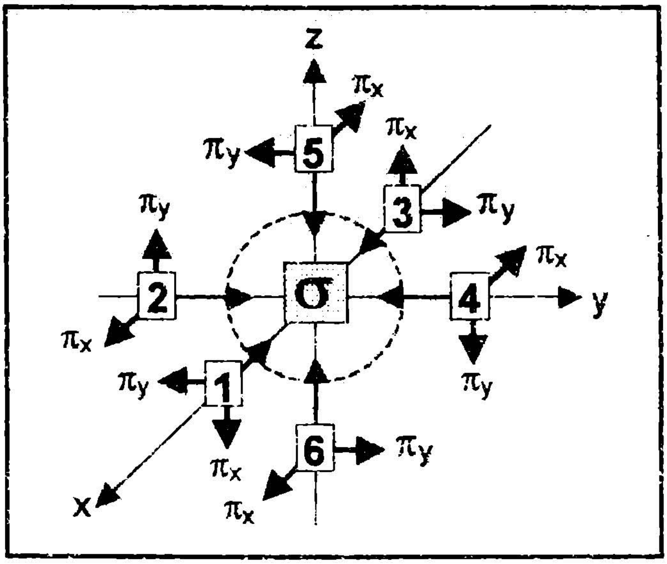
*Figure V.39*. Influence du caractère *σ-donneur* des ligands sur l'écart énergétique des orbitales $\mathbf{e_g}$ et $\mathbf{e_g}$* .

◆ La formation des ***liaisons du type π*** peut être traitée indépendamment parce que aucune opération de symétrie du groupe n'interchange les orbitales σ et π.

Dans la figure V.40 sont représentés les vecteurs de position des orbitales (des ligands) dont l'orientation est compatible, dans un complexe octaédrique, avec la formation des liens π; la manière la plus simple et, le même temps, la plus concrète, est de considérer les orbitales π des ligands telles que des orbitales du type $p_x$, $p_y$ des atomes donneurs, associées à des vecteurs orientés normalement par rapport aux vecteurs locaux σ (M - L); ceux derniers sont considérés, conventionnellement, associés aux orbitales $p_z$ des atomes donneurs respectifs:

*Figure V.40.*

Vecteurs de position des orbitales de l'atome donneur du ligand disponibles pour la formation des liaisons π avec l'ion métallique dans un complexe octaédrique.



En appliquant, à ces douze vecteurs associés aux orbitales du type π des ligands, les opérations de symétrie de rotation et inversion du groupe **O$_h$** (forme abrévíée du tableau de caractères) on obsèrve que:

- ✓ chaque vecteur reste *inchangé* par l'opération d'identité (**E**), ce qui donne un caractère total du groupe entier (des douze vecteurs) pour cette opération de symétrie égal à **12** (1·12);
- ✓ chaque rotation $C_4^2$ change les *signes* de *quatre vecteurs*; par exemple $(C_4^2)_z$ change les *signes* des vecteurs associés aux orbitales π des ligands ***5*** et ***6*** et la *position* de tous les autres huit; en résulte un caractère **-4** pour cette classe d'opérations de symétrie (-1·4 + 0·8);
- ✓ pour le reste des opérations, chacun des vecteurs est transformé dans un autre, ce qui donne des caractères égales à **0**.

Les caractères de la *représentation réductible* du ***groupe d'orbitales π des ligands*** sont, par suite:

| O | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2$ | $i\,(O_h)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_\pi$ | **12** | **0** | **0** | **0** | **-4** | **0** |

Les représentations irréductibles composantes sont:

$$\boxed{\Gamma_\pi : t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}}$$

| O | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2$ | $i\,(O_h)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_{1g}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 |
| $t_{2g}$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 3 |
| $t_{1u}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 |
| $t_{2u}$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -3 |
| $\Gamma_\pi(t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u})$ | **12** | **0** | **0** | **0** | **-4** | **0** |

*Tableau V.16*. Combinaisons lineaires correspondantes aux orbitales de groupe des ligands disponibles pour la formation des liaisons du type π dans un complexe octaédrique.

| Représentation irréductible | Combinaisons linéaires |
|---|---|
| $t_{1g}$ | $\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_y)_1 - (\pi_x)_2 + (\pi_y)_3 - (\pi_x)_4\}$ *(V.22)*<br>$\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_x)_1 + (\pi_x)_3 - (\pi_x)_5 - (\pi_x)_6\}$ *(V.23)*<br>$\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_y)_2 + (\pi_y)_4 - (\pi_y)_5 - (\pi_y)_6\}$ *(V.24)* |
| $t_{2g}$ | $\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_y)_1 + (\pi_x)_2 + (\pi_y)_3 + (\pi_x)_4\}$ *(V.25)*<br>$\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_x)_1 + (\pi_x)_3 + (\pi_x)_5 + (\pi_x)_6\}$ *(V.26)*<br>$\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_y)_2 + (\pi_y)_4 + (\pi_y)_5 + (\pi_y)_6\}$ *(V.27)* |
| $t_{1u}$ | $\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_x)_1 - (\pi_y)_2 - (\pi_x)_3 + (\pi_y)_4\}$ *(V.28)*<br>$\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_y)_1 - (\pi_y)_3 + (\pi_y)_5 - (\pi_y)_6\}$ *(V.29)*<br>$\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_x)_2 - (\pi_x)_4 - (\pi_x)_5 + (\pi_x)_6\}$ *(V.30)* |
| $t_{2u}$ | $\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_x)_1 + (\pi_y)_2 - (\pi_x)_3 - (\pi_y)_4\}$ *(V.31)*<br>$\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_y)_1 - (\pi_y)_3 - (\pi_y)_5 + (\pi_y)_6\}$ *(V.32)*<br>$\frac{1}{2}\cdot\{(\pi_x)_2 - (\pi_x)_4 + (\pi_x)_5 - (\pi_x)_6\}$ *(V.33)* |

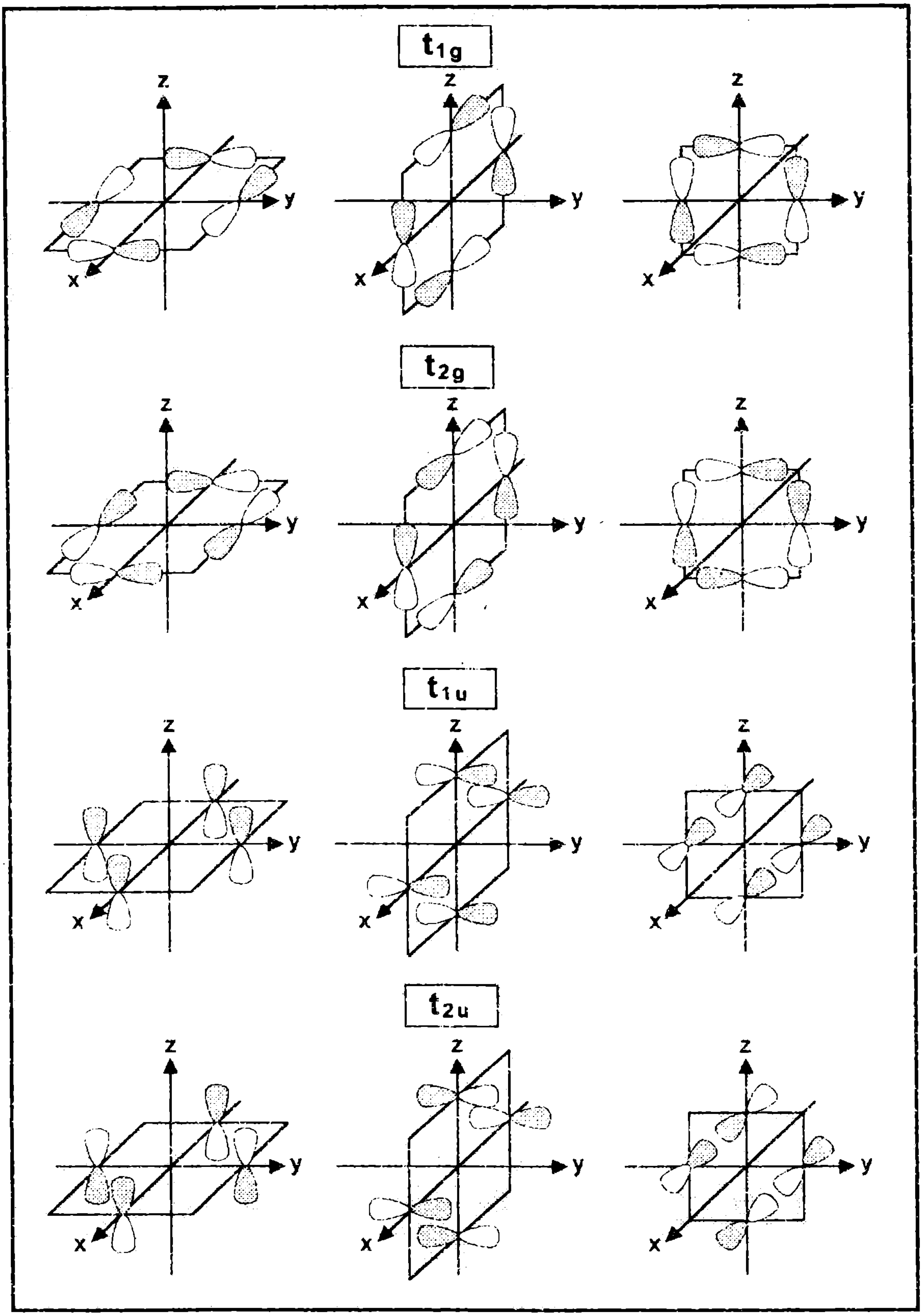


*Figure V.41*. Distribution de la densité de charge caractérisant les orbitales de groupe des ligands disponibles pour les liaisons π avec le centre métallique dans un complexe octaédrique.

Rappelons que les orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$ de l'ion métallique forment, dans le groupe $O_h$, l'espèce de symétrie $t_{2g}$; par suite, la combinaison de ces orbitales avec les orbitales de même symétrie du groupe d'orbitales $\pi$ des ligands [relations (*V.34 – V.39*)] conduit à la formation des *orbitales moléculaires π – liantes*, respectivement *π - anti-liantes* du complexe:

**$t_{2g}$:**
$\phi_M + \phi_{6L}$
*(V.34-V.39)*

$$\begin{cases} \{\Psi^{\pi l}(t_{2g})\}_1 = a_5(d_{xy})_M - b_5[(\pi_y)_1+(\pi_x)_2+(\pi_y)_3+(\pi_x)_4]_{6L} \\ \{\Psi^{\pi al}(t_{2g})\}_1 = a_5'(d_{xy})_M + b_5'[(\pi_y)_1+(\pi_x)_2+(\pi_y)_3+(\pi_x)_4]_{6L} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \{\Psi^{\pi l}(t_{2g})\}_2 = a_5(d_{xz})_M - b_5[(\pi_x)_1+(\pi_x)_3+(\pi_x)_5+(\pi_x)_6]_{6L} \\ \{\Psi^{\pi al}(t_{2g})\}_2 = a_5'(d_{xz})_M + b_5'[(\pi_x)_1+(\pi_x)_3+(\pi_x)_5+(\pi_x)_6]_{6L} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \{\Psi^{\pi l}(t_{2g})\}_3 = a_5(d_{yz})_M - b_5[(\pi_y)_2+(\pi_y)_4+(\pi_y)_5+(\pi_y)_6]_{6L} \\ \{\Psi^{\pi al}(t_{2g})\}_3 = a_5'(d_{yz})_M + b_5'[(\pi_y)_2+(\pi_y)_4+(\pi_y)_5+(\pi_y)_6]_{6L} \end{cases}$$

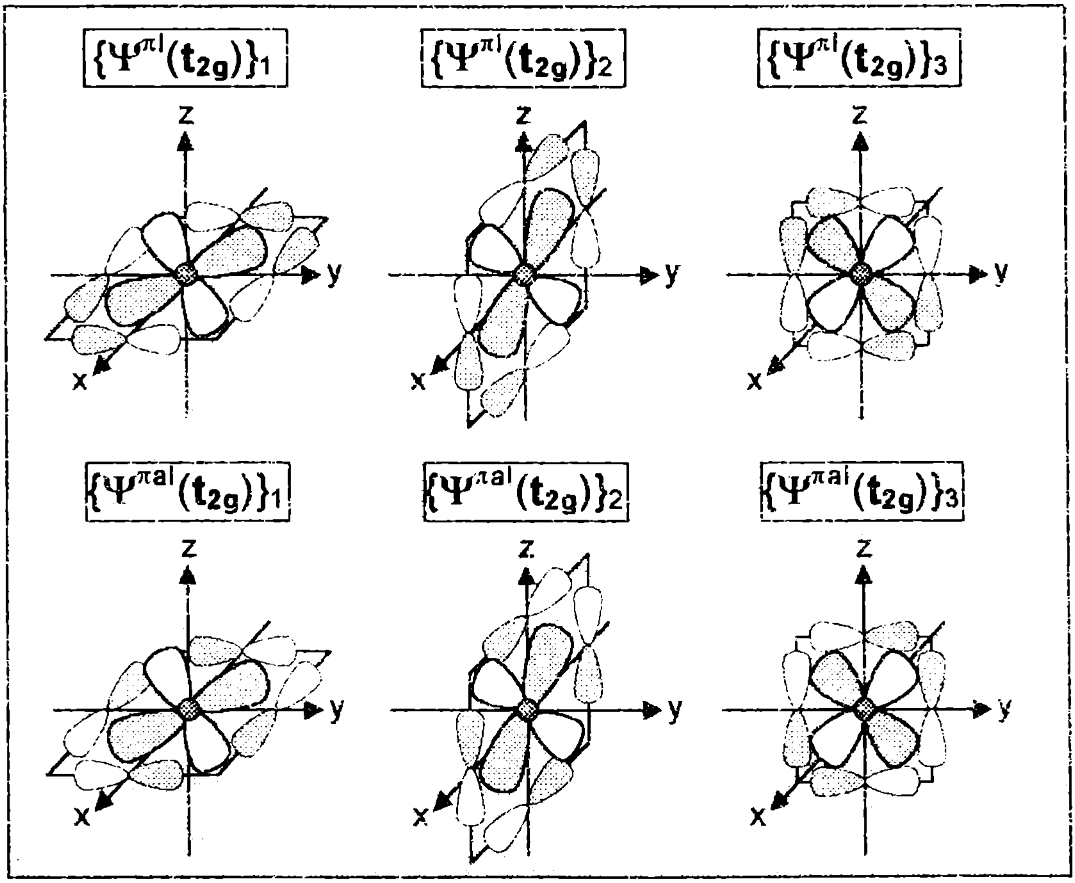


*Figure V.42.* Orbitales moléculaires du type π (liantes et anti-liantes) dans un complexe octaédrique; combinaisons linéaires et distributions de densité électronique.

Le sous-groupe $\mathbf{t_{2g}}$ des orbitales π des ligands est, en fait, le seul ayant une contribution considérable à la formation des liaisons π dans les complexes des métaux du type *d*:

- ✓ C'est vrai que le sous-groupe $\mathbf{t_{1u}}$ des ligands a la même symétrie que les orbitales *p* du centre métallique; même en faisant abstraction du fait que ces orbitales de l'ion métallique sont impliquées dans la formation des liasons du type σ, de toute façon, leur participation à un recouvrement du type π est très faible, ainsi qu'elle peut être négligée;.

  Une comparaison des recouvrements à attendre dans les deux catégories *théoriques* de liaisons π, $(p)_M - (t_{1u})_{6L}$, (***a***) et $(t_{2g})_{dM} - (t_{2g})_{6L}$ (***b***) est suggéstive (figure V.43):

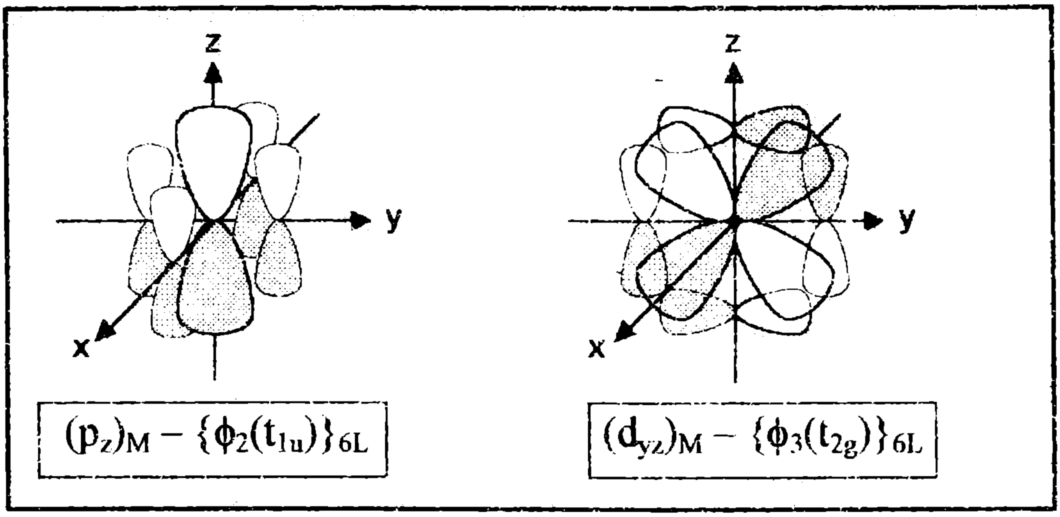

z
y
x
$(p_z)_M - \{\phi_2(t_{1u})\}_{6L}$
z
y
x
$(d_{yz})_M - \{\phi_3(t_{2g})\}_{6L}$

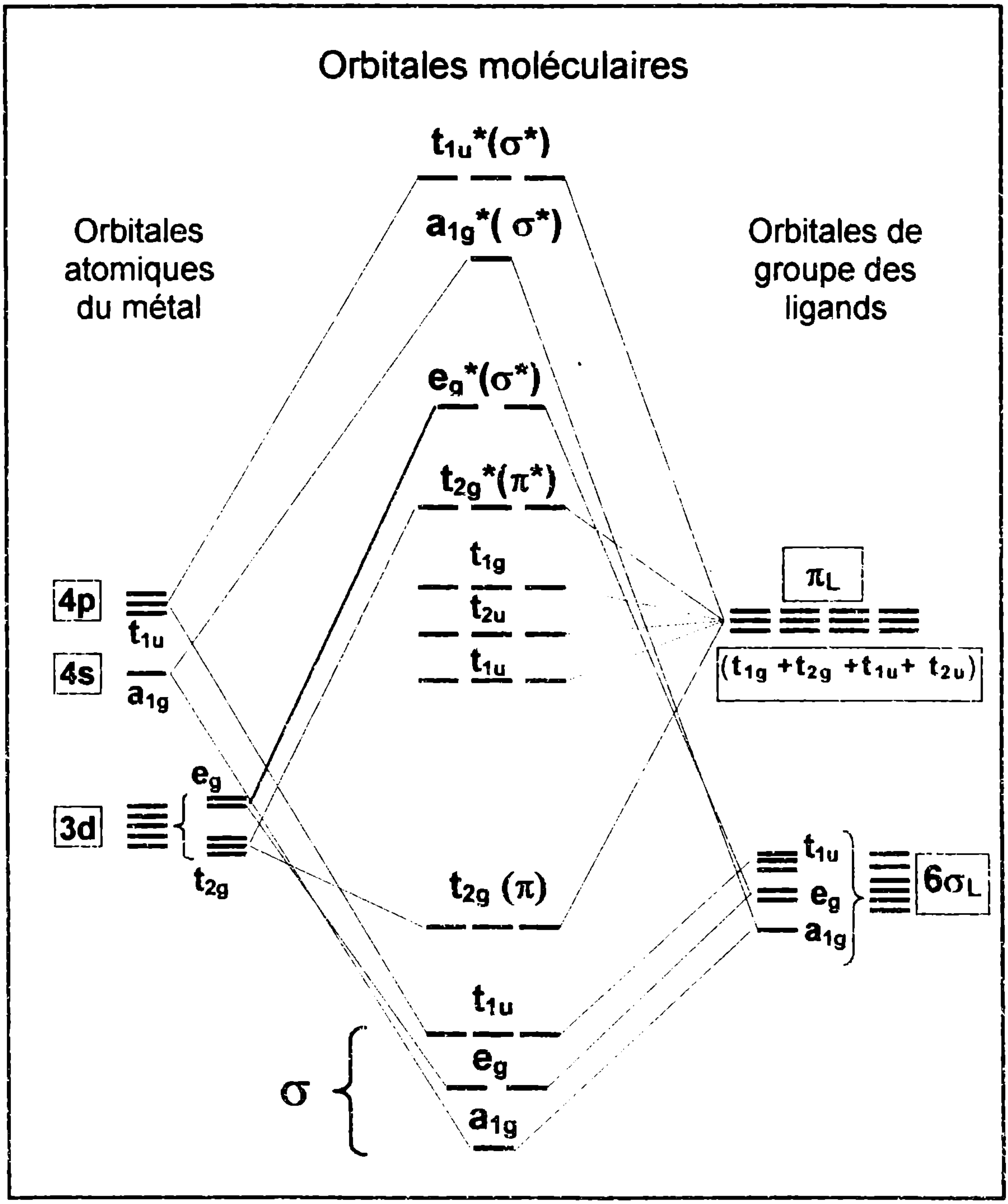
*Figure V.43*. Comparaison des recouvrement du type π des orbitales de base de symétrie $t_{1u}$, respectivement $t_{2g}$ de l'ion métallique et des ligands dans un complexe octaédrique

- ✓ Notons que le sous-groupe $\mathbf{t_{2u}}$ a les mêmes propriétes de symétrie que certaines orbitales *f*, lorsque le centre métallique est un *lanthanoïde*.

Donc, en somme, les liaisons du type π dans les complexes *octaédriques* des métaux du type *d* se forment essentiellement, avec la contribution des orbitales de symétrie $\mathbf{t_{2g}}$ du centre métallique et du groupe des ligands.

Un diagramme qualitatif complet d'orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique formé par un métal *3d* est présenté dans la figure suivante (V.44):

*Figure V.44*. Diagramme qualitatif complet d'orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique formé par un métal *3d*:


Orbitales moléculaires
$t_{1u}^*(\sigma^*)$
$a_{1g}^*(\sigma^*)$
Orbitales atomiques du métal
Orbitales de groupe des ligands
$e_g^*(\sigma^*)$
$t_{2g}^*(\pi^*)$
$t_{1g}$
$t_{2u}$
$t_{1u}$
$\pi_L$
$(t_{1g}+t_{2g}+t_{1u}+t_{2u})$
4p
$t_{1u}$
4s
$a_{1g}$
$e_g$
3d
$t_{2g}$
$t_{2g}(\pi)$
$t_{1u}$
$e_g$
$a_{1g}$
$6\sigma_L$
$t_{1u}$
$e_g$
$a_{1g}$
$\sigma$

On a deux catégories de liaisons π $(t_{2g})_{dM}$ – $(t_{2g})_{6L}$, le critère de classification étant le degré d'occupation avec des électrons des orbitales π des ligands; autrement dit, les ligands peuvent avoir un caractère:

- ✓ **a).** ***π – donneur***: orbitales $t_{2g}$ *complètement occupées* et avec des *énergies basses*, voisines aux celles des orbitales $t_{2g}$ (vacantes ou partiellement occupées) de l'ion métallique.

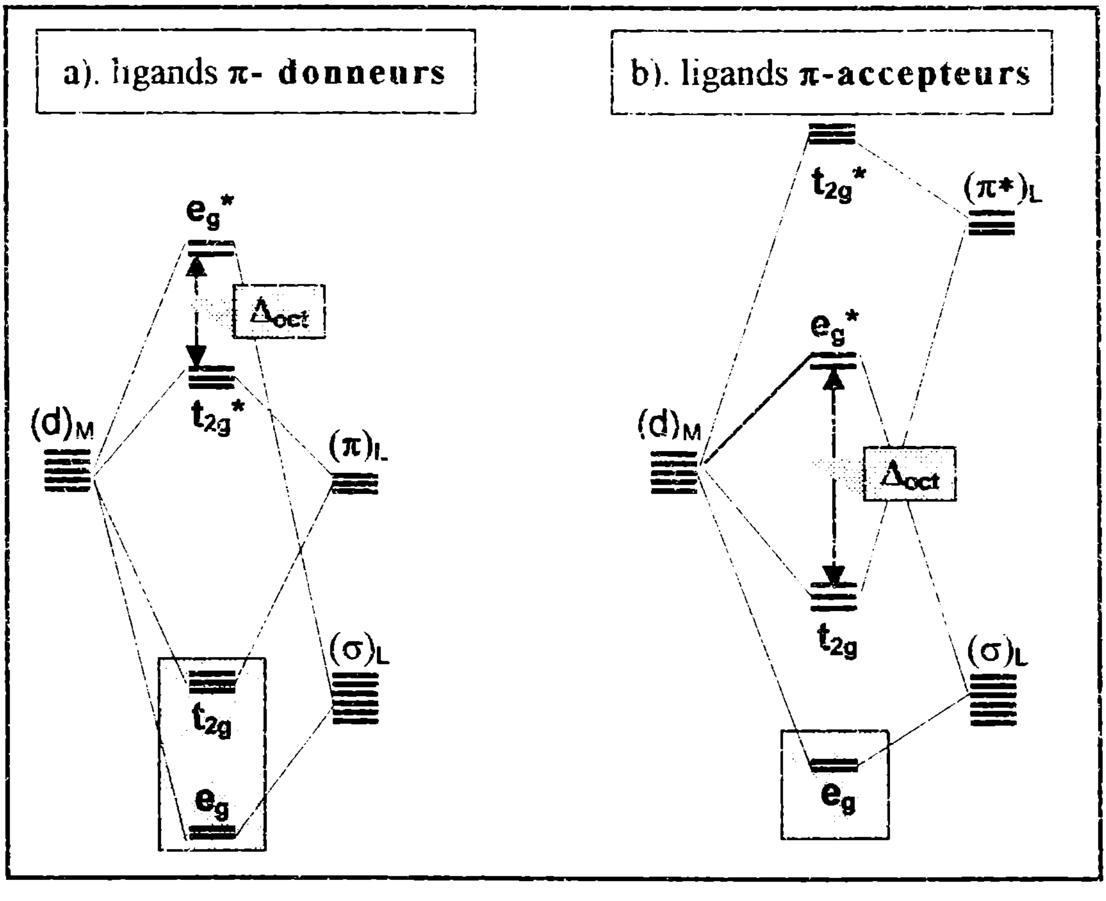
Dans ce cas c'est une liaison π *ligands → ion métallique* qui va se former; cette situation est favorisée par les *ions métalliques* avec des *degrés d'oxydation élevés* et un *nombre réduit d'électrons **d***.

✓ **b). *π – accepteur***: orbitales $\mathbf{t_{2g}}$ *vacantes*, ayant une *énergie élevée*, par exemple des orbitales moléculaires ***π**** ou des orbitales ***d*** des atomes donneurs.

La liaison π sera dans ce cas du type *ion métallique →ligands*, étant favorisée par des *ions métalliques* ayant des orbitales $\mathbf{t_{2g}}$ *complètement ou presque complètement occupées*.

Dans la figure suivante (V.45) sont illustrés des diagrammes d'orbitales moléculaires incomplets, dans lesquels, parmi les orbitales moléculaires σ, seulement celles $(\mathbf{e_g})_\sigma$, $(\mathbf{e_g}^*)_\sigma$ sont représentées explicitement (les orbitales moléculaires encadrées sont peuplées, en principe, avec des électrons fournis par les six ligands).

*Figure V.45*. Diagrammes d'orbitales moléculaires incomplets des complexes octaédriques ayant les liaisons π.



Les diagrammes présentés dans la figure V.45 reflètent les aspects suivants:

| a) ligands **π-donneurs** | b) ligands **π-accepteurs** |
|---|---|
| • les orbitales π des ligands ont une énergie relativement basse (relativement proche de l'énergie des orbitales σ ) et elles sont, dans les ligands libres, complètement occupées; | • les orbitales π des ligands, souvent des orbitales antiliantes π*, ont une énergie élevée et elles sont vacantes dans les ligands libres; |
| • par suite, les orbitales moléculaires π-liantes $t_{2g}$ seront aussi complètement occupées avec des électrons des ligands; | • les orbitales moléculaires $t_{2g}$ seront peuplées avec des électrons fournis par l'ion métallique (π – donneur); |
| • le paramètre d'écart énergétique dans le champ cristallin, $\Delta_{oct}$ sera identifé, dans ce cas, avec la différence entre les énergies des orbitales $t_{2g}^* - e_g^*$:<br>$\boxed{\Delta_{oct} = e_g^* - t_{2g}^*}$ *(V.40)* | • le paramètre d'écart énergétique dans le champ cristallin, $\Delta_{oct}$ sera identifé, dans ce cas, avec la différence entre les énergies des orbitales $t_{2g} - e_g^*$:<br>$\boxed{\Delta_{oct} = e_g^* - t_{2g}}$ *(V.41)* |
| • l'énergie des orbitales $e_g^*$ est supérieure à la celle des orbitales $t_{2g}^*$; cette succession est justifiée différemment dans les termes des deux théories: | • l'énergie des orbitales $e_g^*$ est supérieure à la celle des orbitales $t_{2g}$; cette fois-ci la succession énergétique de ces orbitales moléculaires est justifiée ainsi: |
| - TCC: toutes les orbitales *d* sont *répoussées* par le champ cristallin, mais les orbitales $e_g$, orientées plus directement vers les ligands, sont plus répoussées; | - TCC: généralement, $e_g$ sont répoussées de plus que $t_{2g}$; |
| - MOM: $e_g^*$ sont déstabilisées de plus que $t_{2g}^*$ parce que $e_g$ sont plus stabilisées que $t_{2g}$, le *recouvrement* du type σ étant plus marqué que celui du type π; | - MOM: les orbitales $e_g^*$, antiliantes, ont une énergie supérieure à la celle des orbitales $t_{2g}$, liantes; |
| • la valeur $\Delta_{oct}$ est *plus basse* pour un ligand qui est, le même temps, σ- et π- donneur que pour un ligand seulement σ-donneur. | • la valeur $\Delta_{oct}$ est plus élevée pour un ligand qui est σ – donneur et π- accepteur que pour un ligand purement σ – donneur. |

Finalement, notons que:

◇ dans le cas des ligands π – **donneurs**:

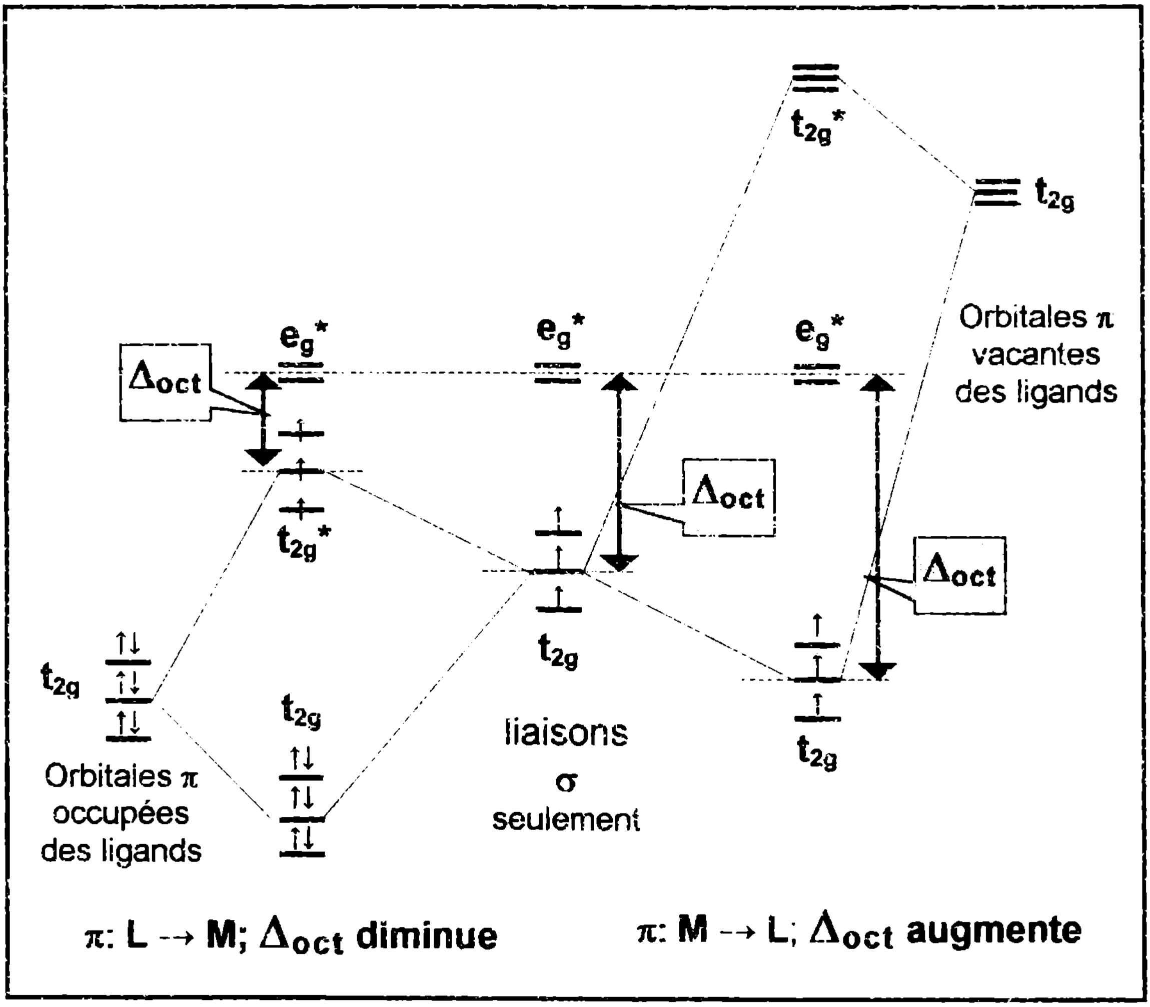
- des liaisons σ *fortes* ont comme conséquence *l'augmentation* de l'énergie des orbitales $\mathbf{e_g}^*$ et de la valeur du paramètre $\Delta_{oct}$;
- des liaisons π *fortes augmentent* l'énergie des orbitales $\mathbf{t_{2g}}^*$, ce qui *diminue* la valeur du paramètre $\Delta_{oct}$;

◇ dans le cas des ligands π – **accepteurs**:

- un caractère *π – accepteur* (acidité) des ligands fort, est associé à une énergie basse des orbitales $\mathbf{t_{2g}}$ et à des valeurs $\Delta_{oct}$ élevées;

◇ généralement, la valeur du paramètre $\Delta_{oct}$ est *plus élevée* dans le cas des ligands **π-accepteurs** que dans celui des ligands **π- donneurs**.

Ces aspects sont illustrés dans les diagrammes ci-dessous (figure V.46):



t2g*
t2g
Orbitales π vacantes des ligands
eg*
eg*
eg*
Δoct
Δoct
Δoct
t2g*
t2g
t2g
t2g
t2g
Orbitales π occupées des ligands
liaisons σ seulement
π: L → M; Δoct diminue
π: M → L; Δoct augmente

*Figure V.46*. Relation caractère π donneur / π accepteur des ligands – magnitude du paramètre $\Delta_{oct}$.

Quelques exemples de ligands compatibles avec la formation des liaisons $\pi$ sont les suivants:

- Ligands *$\pi$ - accepteurs*:
    - ✓ phosphines ($R_3P$) et thioéthères ($R_2S$), dont les atomes $\sigma$-donneurs (P, respectivement S) possèdent des orbitales *d* vacantes, compatibles avec la formation des liaisons $d_\pi$ - $d_\pi$;
    - ✓ CO, $CN^-$, ayant des orbitales moléculaires $\pi^*$, facilement disponibles pour la formation des liaisons $d_\pi - \pi^*$;
- Ligands *$\pi$ - donneurs* : $F^-$, $O^{2-}$.

  On doit souligner ici que l'anion fluorure, qui, n'ayant pas des orbitales *d*, peut se manifester exclusivement comme ligand $\pi$-donneur; par suite, il détermine des valeurs basses du paramètre 10*Dq* dans les fluorures complexes et, le même temps, une valeur maximale du spin total;
- Les autres anions halogénure, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ peuvent présenter, en fonction de la nature du centre métallique et des autres ligands, un caractère soit $\pi$-accepteur (ayant des orbitales *d* vacantes), soit $\pi$-donneur (en utilisant les orbitales *p* occupées avec des électrons).

Généralement, on peut apprécier que les liaisons du type $\pi$ justifient la stabilisation de certains degrés d'oxydations extrêmes des centres métalliques:

- les ligands *$\pi$ - donneurs* stabilisent les degrés d'oxydation *élevés*, en compensant le déficit électronique du centyre métallique; à cet égard c'est bien connu que les anions fluorure et d'oxygène stabilisent le degré d'oxydation le plus élevé accessible à un métal quelconque;
- les ligands *$\pi$ – accepteurs* favorisent les valeurs *basses* des degrés d'oxydation.

Un cas intéressant est celui des complexes formés par les métaux ayant des *valeurs basses des degrés d'oxydation* (zéro ou même des degrés d'oxydation négatives) avec le *monoxyde de carbone* comme ligand:

Un diagramme schématique de la formation des liaisons, respectivement le diagramme d'orbitales moléculaires de monoxyde de carbone libre est présenté dans la figure V.47:

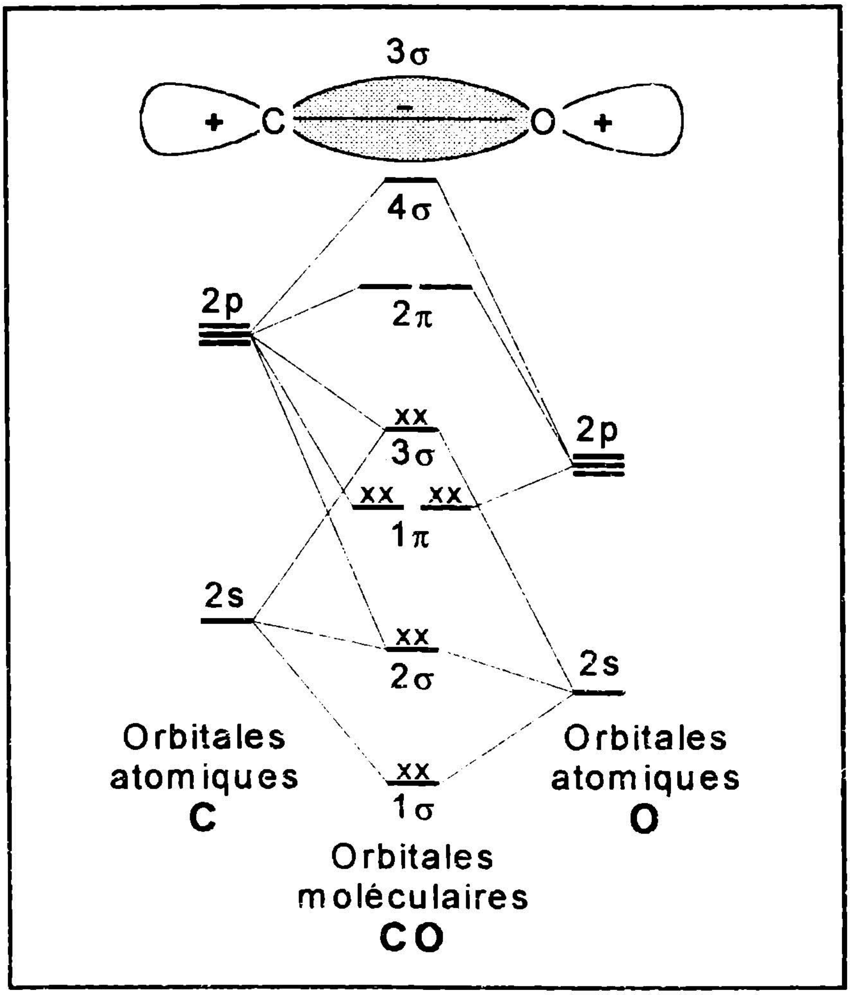


*Figure V.47.* Orbitales moléculaires du monoxyde de carbone.

Observons que l'orbitale moléculaire d'énergie la plus haute occupée avec des électrons (*HOMO*) est une orbitale σ-liante, 3σ, étendue en dehors de l'espace internucléaire; les lobes de la densité électronique situés extérieurement par rapport au vecteur intemucléire C – O confèrenet un caractère *σ - donneur*.

Pourtant, CO ne forme pas des complexes particulièrement stables avec $BF_3$ (σ - accepteur) ou avec les metaux représentatifs, pendant qu'on connait des milliers de complexes formés avec les *métaux de transition*; dans tous ces cas, le monoxyde de carbone est lié au centre métallique (se trovant, le plus fréquemment dans un *degré d'oxydation bas*, souvant zéro) par l'atome de *carbone* et les complexes correspondants s'appellent *métal – carbonyles*.

Dewar, Chatt et Duncanson ont décrit un shéma de liaison pour les interactions métal – CO qui explique la formation et les propriétés des carbonyles des métaux de transition.

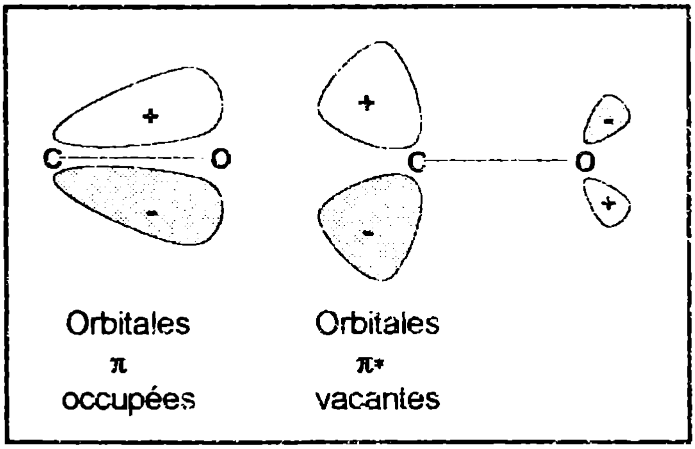
Le diagramme de la figure V.47 relève que dans le monoxyde de carbone libre les deux atomes sont liés par des liaisons **σ** et **π**:

- ✓ étant donné que l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, les énergies des orbitales atomiques de l'oxygène seront plus basses que celles des orbitales atomiques correspondantes du carbone;
- ✓ par conséquence, l'énergie des orbitales *liantes* **1π**, complètement occupées, sera plus proche de celle des orbitales *2p* de l'oxygène;
- ✓ symétriquement, les orbitales vacantes antiliantes **2π** favorisent l'atome de carbone.

Dans la figure V.48 sont représentées l'une des orbitales de chaque catégorie doublement dégénérée (**1π** et **2π**), dans chacun des cas la deuxième (orbitale) étant perpendiculaire sur celle représentée:

*Figure V.48.*

Orbitales moléculaires du type π du monoxyde de carbone



Dans les degrés d'oxydation bas les métaux de transition possèdent une sous-couche de type *d* partiellement ou même complètement occupée; selon le modèle Dewar - Chatt - Duncanson une partie de cette densité électronique, localisée dans des orbitales $d_\pi$ (par exemple $d_{xz}$, $d_{yz}$) sera donnée dans des orbitales vacantes **π*** du monoxyde de carbone:

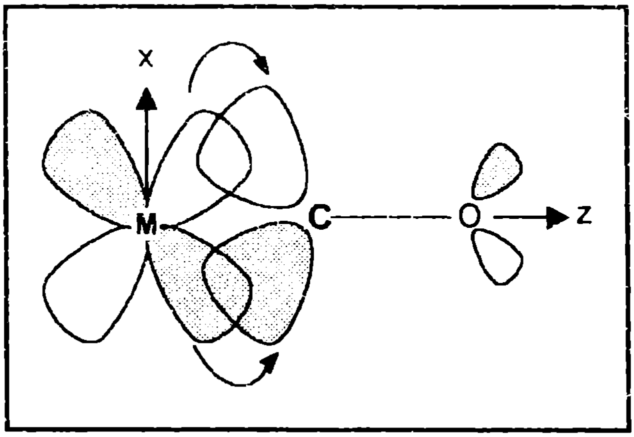


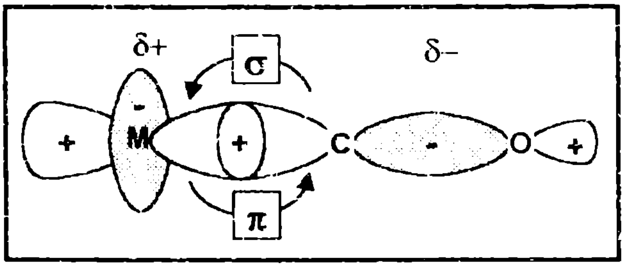
*Figure V.49.*

Donation de la densité électronique de l'orbitale $d_{xz}$ du métal à l'orbitale π* de CO; un processus analogique peut être représenté dans le plan *yz*.

Comme coséquence de cette donation π M → CO le monoxyde de carbone devrait se charger négativement; les exigences du principe de la neutralité déterminent une *rétro* – donation de cette charge au métal, *via* l'orbitale étendue 3σ. En somme, on peut apprécier qu'il se manifeste une augmentation du caractère *σ – donneur* du ligand et du caractère *π – donneur* du centre métallique.

Cet effet (représenté dans la figure V.50) est *cyclique* ou *synergique*: la donation σ a comme conséquence l'accumulation de charge sur le centre métallique qui redonnera cette charge vers l'orbitale π* du ligand; on atteind un *équilibre* où le centre métallique (probablement) neutre sera lié au ligand neutre, "*σ- donneur faible*", avec des *liaisons σ et π*, toutes les deux *fortes*.

Figure V.50. Relation synergique entre le caractère σ-donneur du CO et le caractère π-donneur du centre métallique.



Autrement dit, la fonction de *σ - donneur* du groupement carbonyle est intensifiée (ou stabilisée) par *l'acidité π* de ce ligand et par l'augmentation de *l'acidité σ* du centre métallique; observons que le mécanisme de *rétro-donation synergique* n'est pas valable dans le cas des métaux ayant des *degrés d'oxydation élevés*, parce que dans ce cas on n'a pas une densité électronique à redonner au carbonyle.

Ce modèle *synergique* explique aussi la liaison dans le sel Zeise, K[$PtCl_3(C_2H_4)$] (le premier composé organo-métallique): la liaison rétro-dative synergique implique la donation de l'orbitale moléculaire π occupée de l'éthène et la (re)donation du métal vers l'orbitale π* vacante du ligand:

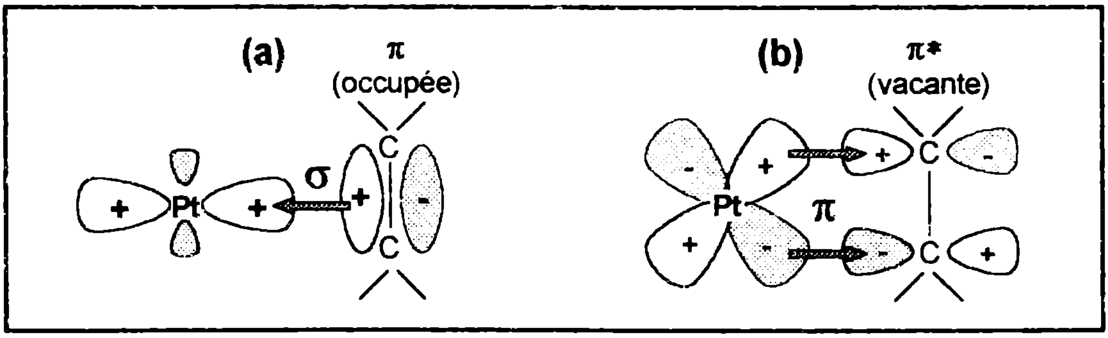


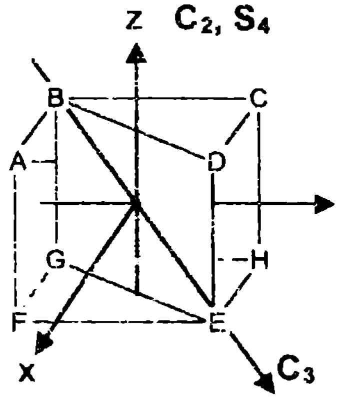
Figure V.51. Liaisons σ et π en K[$PtCl_3(C_2H_4)$].

Dans la figure V.51 sont illustrées :

- (**a**): l'interaction d'une orbitale hybride $d^2sp$ (vacante) de platine avec une orbitale moléculaire $\pi$ (occupée) de l'alckène.
- (**b**): l'interaction d'une orbitale *5d* (occupée) de platine avec une orbitale moléculaire $\pi^*$ (vacante) de l'alckène;

Notons que les deux interactions ont comme résultat un deplacement de densité électronique dans des directions opposées.

☐ Dans le cas des ***complexes tétraédriques*** les étapes du raisonnement conduisant à la construction du diagramme d'orbitales moléculaires sont, évidemment, les mêmes; rappelons, dans ce cas aussi, les éléments de symétrie du groupe tétraédrique et son tableau de caractères:



**Eléments de symétrie:**

$C_3$. AH, BE, CF, DG

$C_2$, $S_4$: *x, y, z*

$\sigma_d$. ACHF, BDEG, ADHG, BCEF, ABHE, CDFG

| $T_d$ | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | $(2z^2 - x^2 - y^2,\ x^2 - y^2)$ |
| $T_1$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | |
| $T_2$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | $(x, y, z)$; $(xy, xz, yz)$ |

*Figure V.52*. Éléments de symètrie et tableau de caractères du groupe tétraédrique.

L'orientation des vecteurs de position des orbitales (des atomes donneurs) des ligands compatibles avec la formation des liaisons σ et π est présentée dans la figure V.53:

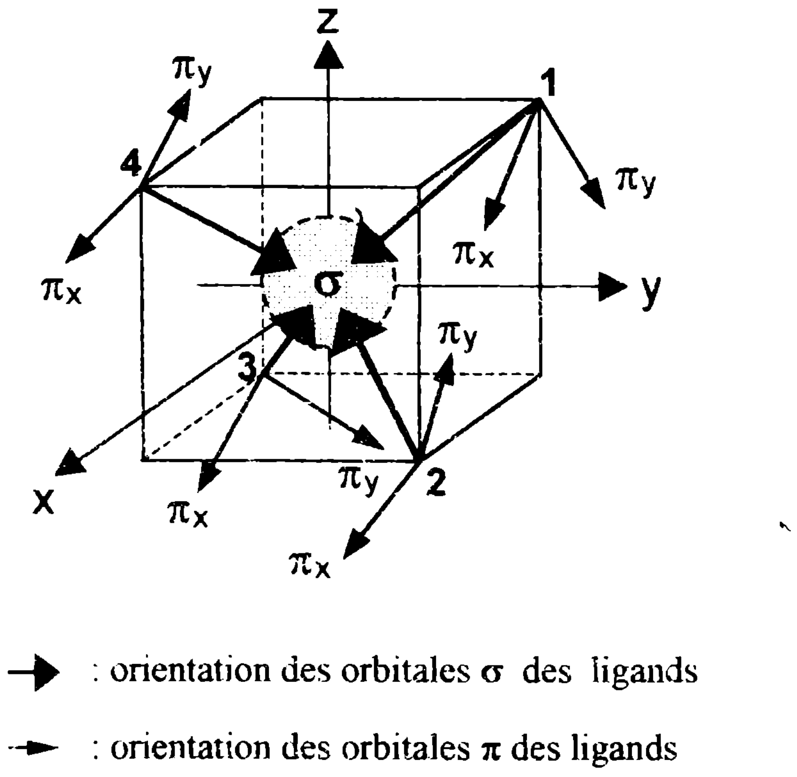

z
πy
1
4
πy
πx
πx
σ
y
πy
3
x
πx
πy
2
πx
: orientation des orbitales σ des ligands
: orientation des orbitales π des ligands

*Figure V.53.* Orientation des vecteurs de position des orbitales (σ et π) des ligands dans un complexe tétraédrique

La représentation réductible formée par les liaisons σ:

| $T_d$ | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_{4\sigma}$ | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 |

contient les représentations irréductibles:

$$\boxed{\Gamma_{4\sigma} = A_1 + T_2} \qquad (V.42)$$

Les especes de symétrie des orbitales de base du centre métallique et des ligands (combinaisons linéaires des représentations iréductibles) dans un complexe tétraédrique sont données dans le tableau V.17:

*Tableau V.17.* Especes de symétrie des orbitales de base du centre métallique et des ligands dans un complexe tétraédrique.

| $T_d$ | Orbitales atomiques du centre métallique | Orbitales de groupe des ligands (combinaisons linéaires) | |
|---|---|---|---|
| **$a_1$** | $s$ | $1/2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$ | *(V.43)* |
| **e** | $d_{z^2}$ | $1/2[\pi_{x1}-\pi_{x2}-\pi_{x3}+\pi_{x4}]$ | *(V.44)* |
| | $d_{x^2-y^2}$ | $1/2[\pi_{y1}-\pi_{y2}-\pi_{y3}+\pi_{y4}]$ | *(V.45)* |
| **$t_1$** | - | $1/2(\pi_{y1}+\pi_{y2}+\pi_{y3}+\pi_{y4})$ | *(V.46)* |
| | | $1/4[\sqrt{3}(\pi_{x1}+\pi_{x2}-\pi_{x3}-\pi_{x4})+\pi_{y1}+\pi_{y2}-\pi_{y3}-\pi_{y4}]$ | *(V.47)* |
| | | $1/4[\sqrt{3}(\pi_{x1}-\pi_{x2}+\pi_{x3}-\pi_{x4})-\pi_{y1}+\pi_{y2}-\pi_{y3}+\pi_{y4}]$ | *(V.48)* |
| **$t_2$** | $p_x, p_y, p_z$ | $2(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$ | *(V.49)* |
| | | $2(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$ | *(V.50)* |
| | | $2(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$ | *(V.51)* |
| | $d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}$ | $1/4[\pi_{x1}+\pi_{x2}-\pi_{x3}-\pi_{x4}+\sqrt{3}(-\pi_{y1}-\pi_{y2}+\pi_{y3}+\pi_{y4})]$ | *(V.52)* |
| | | $1/4[\pi_{x1}-\pi_{x2}+\pi_{x3}-\pi_{x4}+\sqrt{3}(\pi_{y1}-\pi_{y2}-\pi_{y3}-\pi_{y4})]$ | *(V.53)* |
| | | $-1/2[\pi_{x1}+\pi_{x2}+\pi_{x3}+\pi_{x4}]$ | *(V.54)* |

L'évaluation des espèces de symétrie représentées par les orbitales du centre métallique et des ligands dans le groupe tétraédrique conduit à la conclusion que les orbitales *d* de symétrie $t_2$ du métal sont impliquées dans la formation des deux catégories d'orbitales moléculaires du complexe ($\sigma$ et $\pi$).

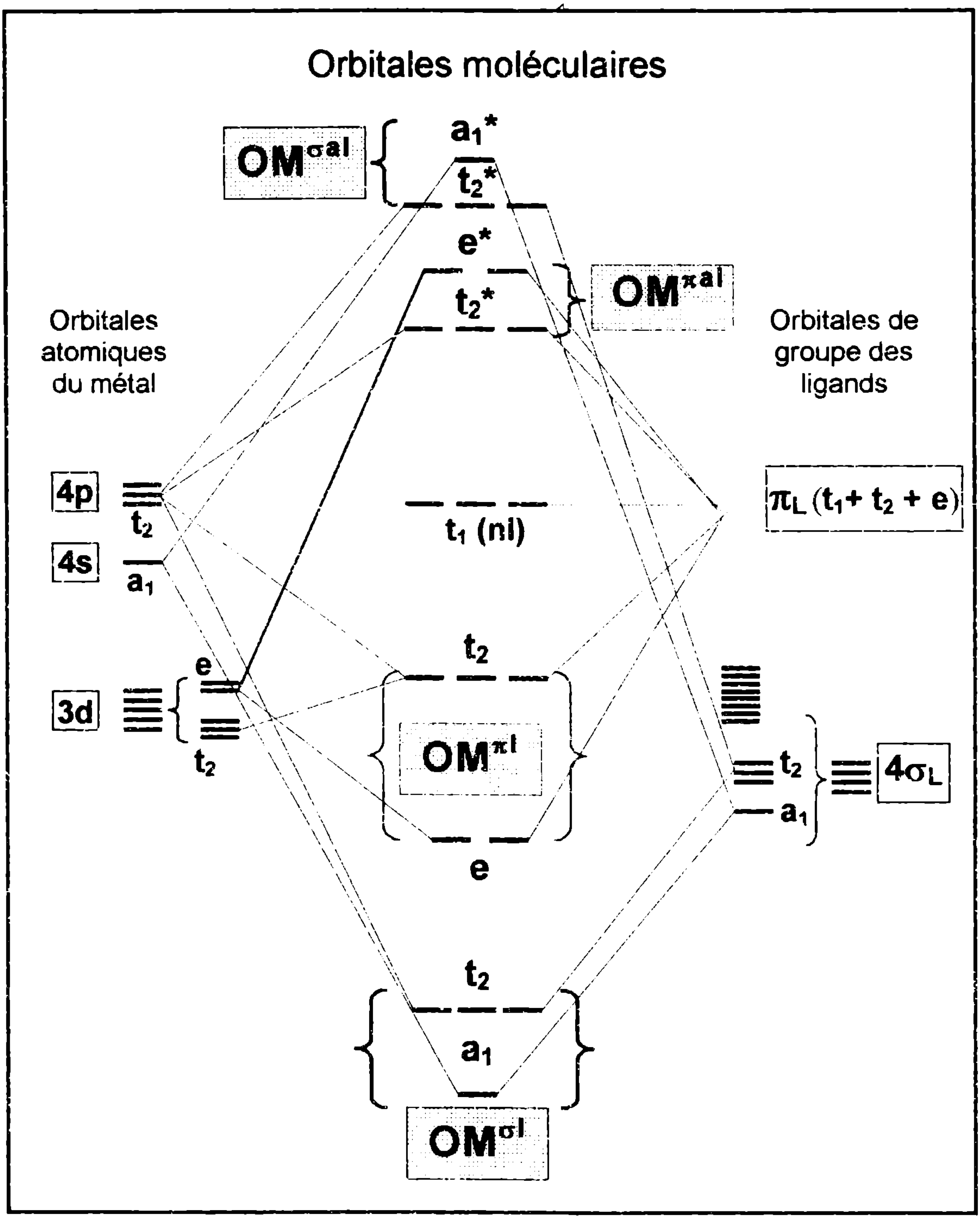

Orbitales moléculaires
OM^σal
a₁*
t₂*
e*
t₂*
OM^πal
Orbitales atomiques du métal
Orbitales de groupe des ligands
4p
t₂
4s
a₁
3d
e
t₂
t₁ (nl)
πL (t₁+ t₂ + e)
t₂
OM^πl
e
t₂
a₁
4σL
t₂
a₁
OM^σl

*Figure V.54*. Diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires d'un complexe *tétraédrique* formé par un métal *3d*:

Observons que dans le cas des complexes tétraédriques toutes les cinq orbitales du type *d* du centre métallique (formant les espèces de symétrie ***e*** et ***t₂***) sont compatibles avec la formation des orbitales moléculaires du type $\pi$; autrement dit les orbitales atomiques $t_2$ participent, le même temps, à la formation des liaisons $\sigma$ et $\pi$ avec les ligands. La distribution de la densité électronique dans le cas des deux catégories d'orbitales moléculaires du type $\pi$ est illustrée, pour un membre de chacune des deux espéces de symétrie, dans la figure suivante (V.55):

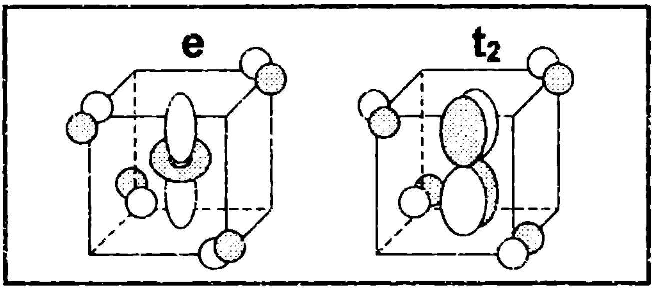


*Figure V.55.* Distribution de la densité électronique dans les orbitales moléculaires $\pi$ (*e* et $t_2$) des complexes tétraédriques

Comme le figure ci-dessus relève, les orbitales de base formant les liaisons du type $\pi$ ne sont pas si directement dirigées les unes vers les autres que dans le cas des complexes octaédriques; par coséquence, les laisons $\pi$ sont, dans ce cas, plus faibles, mais, toutefois, les orbitales ***e*** et $t_2$ sont stabilisées par une interaction du type $\pi$ avec les ligands.

Les discussions précédentes sont considérées souvent définissantes pour la ***théorie du champ des ligands*** comme *application du modèle des orbitales moléculaires dans le cas des complexes des métaux de transition*. En fait, on peut formuler de nombreuses objections contre cette vision simplificatrice de la théorie du champ des ligands:

- Une première vue sur le traitement de la liaison chimique dans les termes du modèle des orbitales moléculaires relève le fait que l'origine de l'interaction n'est plus considérée comme purement électrostatique.
- Les nombreuses modèles électrostatiques d'évaluation de la *magnitude* du paramètre $\Delta_{oct}$ ont conduit à des valeurs très différentes, les unes ayant même des signes opposés.
- Comme Van Vleck soulignait en 1935, la conclusion la plus importante qui doit être formulée à partir des études schématiques tels ceux précédents est que *la quantité* $\Delta_{oct}$ doit être regardée comme un *paramètre* du système qui reflète *les conséquences de la liaison covalente*; plus important encore est le fait que des telles liaisons peuvent être dominées par des orbitales qui *ne sont pas* du type *d*, ainsi que ce paramètre peut être considéré une *caractéristique de toutes les orbitales.*

Ainsi, supposons le cas limite des complexes octaédriques où les orbitales *3d* des métaux de la *première série de transition* dans des *états d'oxydation élevés* sont si *contractées* qu'elles *ne participent du tout* au recouvrement avec les orbitales des ligands; ce fait impliquerait que la différence énergétique $\mathbf{e_g^*}$ - $\mathbf{t_{2g}}$ (voir le diagramme V.37) serait très faible, presque nulle.

Supposons aussi que le complexe envisagé est formé avc des *ligands neutres*; totut écart énergétique du au *champ cristallin pur* (charges ponctuelles) devrait être également *très faible*.

Pourtant, même dans ces circonstances combinées on attend à observer un écart $\mathbf{t_{2g}}$ – $\mathbf{e_g}$ *signifiant*.

Cet écart devrait être la conséquence des *interactions* électrostatiques des électrons *d* avec *l'environement non-sphérique*, parce que:

- ✓ bien que le recouvrement des orbitales 3*d* du centre métallique avec les orbitales des ligands est insignifiant, la situation est différente dans le cas des orbitales 4*s* et 4*p*; ce recouvrement, respectivement ces liaisons représentent la force cohésive du complexe et la distribution électronique correspondante sera toujours *octaédrique*;
- ✓ dans ce cas, on peut considérer que les électrons *d* seront répoussés par la densité électronique (ayant une distribution spatiale octaédrique) de ces *liaisons*;
- ✓ par suite, les électrons *3d* seront différenciés du point de vue énergétique (dans les sous-sets $t_{2g}$ et $e_g$) plutôt comme conséquence de leurs *proximités différentes de la densité électronique de liaison* que des ligands regradés comme des charges ponctuelles;
- ✓ l'interaction *électrons d* du métal – *électrons des liaisons* doit être *significative*: selon la *théorie du champ des ligands*, la densité électronique de liaison et, à la limite, celle de anti-liaison aussi, augmentent à l'approchement du noyau avec l'augmentation de la charge formelle du centre métallique, lorsque les deux densités électroniques sont amenées à des *proximités mutuelles marquées*;
- ✓ à ce point, rappelos la relation observée entre le degré d'oxydation du centre métallique et le paramètre d'écart énergétique ($\Delta_{oct}$, par exemple):

$$\mathrm{M\,(II)} \ll \mathrm{M\,(III)} < \mathrm{M\,(IV)}$$

$$\xrightarrow{\hspace{5cm}}$$

$\Delta_{oct}$ augmente

- ✓ rappelons aussi que cette relation était en contradiction avec les prémises du *champ cristallin*; cette relation devient ainsi explicable dans les termes de la théorie du champ des ligands, étant donné que la densité électronique de liaison a des valeurs élevées même dans des régions raisonnablement voisines du noyau métallique;
- ✓ évidemment, une computation numérique de l'écart $t_{2g} - e_g$ représente, dans ces conditions, un problemme très compliqué, dont la résolution implique la détermination de l'énergie de toutes les orbitales moléculaires comme des fonctions d'onde polyélectroniques; toutefois, même en absence de ces calculations, il devient évident que la quantité qu'on appele $\Delta_{oct}$ et qui reflète la liaison dans un complexe donné ne peut pas être dans une relation simple et linéaire avec l'écart $t_{2g} - e_g$.

En somme, la ***théorie du champ des ligands*** est le nom qu'on donne à la *théorie du champ cristallin **paramétrisée***.

Le point central le plus important est que les calculations dans le modèle du champ des ligands utilise l'opérateur *Hamiltonien du champ des ligands*, $H_{CL}$ (très similaire au *Hamiltonien du champ cristallin*, $H_{CC}$), opérant sur une ***base d'orbitales pures***.

- Rappelons que pour une configuration électronique $d^n$ chaque électron possède une énergie cinétique (il est attiré par le noyau et repoussé par les autres électrons); dans ce cas, l'opérateur *Hamiltonien* est:

$$H = \sum_i^n H_H(i) + \sum_{i<j}^n e^2 / r_{ij}\,, \qquad (V.55)$$

  où:
  - ✓ chaque paire d'électrons est le sujet des répulsions mutuelles inversement proportionnelles avec la distance instantanée, $r_{ij}$, qui les sépare;
  - ✓ $\sum_i^n H_H(i)$ représente la somme des opérateurs $H$ pour les fonctions d'onde monoélectroniques, du type hydrogénoïde;
  - ✓ $\sum_{i<j}^n e^2 / r_{ij}$ représente l'opérateur du Coulomb.
- Les solutions $\Psi$ pour ce *hamiltonien*: $H\Psi = E\Psi$ sont denommées des fonctions d'onde de plusieurs électrons, parce qu'elles décrivent le comportement de plusieurs ($n$) électrons comme *un groupe*.
- Lorsque un centre métallique ayant une telle structure électronique est entouré par des ligands associés à des *carges négatives ponctuelles* l'opérateur *Hamiltonien* sera:

$$H_{CC} = \sum_{i<j}^{n} e^2 / r_{ij} + V_{CC}, \qquad (V.56)$$

où $V_{CC}$ est le potentiel du champ cristallin, décrivant l'énergie potentielle établie par ces charges ponctuelles.

- Dans les termes de la *théorie du champ des ligands* l'opérateur *hamiltonien* correspondant est:

$$H_{CL} = \sum_{i<j}^{n} U(i,j) + V_{CL}\ , \qquad (V.57)$$

où, par différence à *l'hamilitonien du champ cristallin*:

✓ $V_{CL}$ est un *opérateur effectif* (monoélectronique) nommé *potentiel du champ des ligands*;

✓ les répulsions interélectroniques ne sont plus calculées à l'aide de l'opérateur explicite de Coulomb (comme c'est le cas dans TCC) mais avec un opérateur effectif (de deux électrons), $U(i,j)$.

Ces modifications sont mesurées par *l'effet néfélauxetique*, où le paramètre $\mathbf{B_0}$, caractérisant *l'ion libre* est remplacé par les valeurs **B** caractérisant *les complexes*, en reconnaissant ainsi les *changements de densité électronique* déterminées par la *covalence*.

En conclusion:

Les analyses basées sur le *modèle des orbitales moléculaires* (telles celles présentées dans les séquences précédentes) clarifient certaines tendances (et les facteurs les déterminant) des paramètres du champ des ligands.

Ainsi, ce modéle peut utiliser *n'importe quelle base* convenable pour la mise en évidence de *tous les types d'interactions entre deux électrons*; par exemple, à cet égard, le modéle ne fait pas des différences entre le traitement des orbitales *s, p, d* du centre métallique.

Pour l'interprétation théorique des propriétés concernées par l'existence des électrons *d* c'est le *modèle du champ des ligands* qui conduit à des résultats plus proches de ceux expérimentaux.

Dans le cadre de ce modèle tous les raisonnements sont faits à partir d'une *base formée d'orbitales **d** pures*, celles-ci étant définies seulement en fonction de la propriété du moment magnétique angulaire donné par une valeur $l = 2$, qui ne reclame aucune évaluation de la partie radiale (définissant une fonction $3d$ de l'ion libre).

De plus, les énergies des interactions $d - d$ sont définies *séparément*: ainsi, on a des paramètres séparés tels que **B** pour les *interactions répulsives d – d* et $\Delta_{oct}$ pour le *champ des ligands*.

Par conséquence:

- ***le modèle des orbitales moléculaires*** est, formalement, en mesure de prévoir, *ab initio*, *quantitativement*, *toutes les propriétés moléculaires*;
- ***le modèle de champ des ligands*** peut traiter *seulement les propriétés concernant les électrons **d*** et, même celles-ci, seulement dans une *forme paramétrique*.

Sur ces bases on pourrait apprécier que le modèle des orbitales moléculaires est supérieur; totutefois dans le domaine des *spectres électroniques* et des *propriétés magnétiques* des complexes formés par les métaux du type ***d***, le modèle du champ cristallin offre une base satisfaisante et, comparativement, plus accessible théoriquement, pour mettre en accord, même du point de vue quantitatif, les valeurs expérimentales avec les justifications théoriques concernant les liaisons chimiques; ce modéle ne peut être pas utilisé dans le cas des complexes formés par les métaux du type *p* et pour l'interprétation des spectres de transfert de charge.

Etant données les difficultés que la résolution complète de la liaison chimique dans les termes du modèle des orbitales moléculaires exige, durant les années ont été élaborées de nombreux variantes de calcul demi-empiriques, par exemple les méthodes *Hückel* et *Hückel étendue*, SCCF (*Self Consistent Charge and Configuration*), le *modèle de recouvrement angulaire* (MAO) etc.

Une manière particulière de résolution de la liaison chimique, qui peut être traitée, ou au moins justifiée dans les termes du modèle des orbitales moléculaires, caractérise les composés complexes contenant des *liens métal carbone*, connus sous le nom de ***composés métal – organiques***; dans cette catégorie des composés métal-organiques (ou organo-métalliques) ceux formés avec le monoxyde de carbone (les *métal-carbonyles* déjà mentionnés) sont les plus simples.

En 1927 Sidgwick proposait un modèle basé sur la formation des liaisons covalentes du type *donneur - accepteur* (liaisons *datives*) entre l'atome (l'ion) central (*acide de Lewis*) et les ligands (*bases de Lewis*), ce qui permettait de porter le *nombre total d'électrons du centre métallique* à celui du *gaz noble situé dans la même rangé*, **stabilisant** ainsi le complexe.

C'est ***la règle du nombre atomique effectif***, *NAE* (respectivement ***EAN*** – *Effective Atomic Number*).

En réalité, cette règle soufre de nombreuses exceptions; par exemple, la majorité des complexes de Ni(II) donnent des valeurs ***EAN*** égales à 34 (pour le nombre de coordination égal à 4) ou à 36 (pour NC = 6) au lieu de 18. En fait, la règle ***EAN*** est fiable seulement pour les carbonyles métalliques (voir annexe IV).

En conclusion finale:

Une *évaluation comparative* des différentes modèles utilisés pour expliquer la nature de la liaison chimique dans les composés de coordination relève les aspects suivants:

- ✓ le modèle du champ cristallin "pur", qui ne considère guerre le caractère covalent de la liaison, semble également limité que le modèle du lien de valence qui prend en compte exclussivement ce caractère covalent; pourtant, l'effet du lien $\sigma$ peut être traité empiriquement par le *modèle du champ cristallin* en le considérant le résultat d'un champ très fort;
- ✓ dans le cas des complexes formés par les métauux du type *d*, en négligeant les liens du type $\pi$, les traitements par le *modèle des orbitales moléculaires* et le *modèle du champ cristallin* sont si similaires que le dernier (plus simple) est adéquat pour la plupart des applications.

# VI.

# SPECTRES ÉLECTRONIQUES DES COMPOSÉS DE COORDINATION

Parmi les techniques expérimentales qui fournient des informations concernant la *stéréochimie* et la *structure électronique* des composés de coordination, la ***spectroscopie électronique*** occupe une position très importante. Le même temps, l'interprétation des spectres électroniques représente l'un des fondaments des théories sur la liaison chimique dans ces composés: rappelons que l'un des succès les plus importants de la *théorie du champ cristallin* (qui, dans sa forme originaire, avait comme but l'explication de l'écart des termes spectraux dans les cristaux) est justement la justification, dans les limites de cette théorie, du *nombre* et de l'*intensité* des *bandes d'absorbtion* présentes dans les spectres électroniques des composés complexes; d'ailleurs, la valabilité de tout modèle sur la liaison chimique dans une catégorie donnée de composés est vérifée par la possibilité d'expliquer, dans les termes du modèle respectif, certaines des propriétés des composés envisagés, telles que les spectres électroniques et le comportement magnétique.

## ❏ Généralités, règles de sélection

♦ L'interaction des radiations électromagnétiques avec les substances est caractérisée, au niveau moléculaire, par plusieures contributions (de rotation, de vibration et électronique):

$$E = E_{rot} + E_{vibr} + E_{él} + W_{él\text{-}rot} + W_{él\text{-}vibr} + W_{vibr\text{-}rot} \quad (VI.1)$$

$$E_{él} >> E_{vibr} >> E_{rot} \quad (VI.2)$$

Cette dernière relation a comme conséquence le fait que les différents types de spectres sont enrégistrés à des *valeurs différentes des fréquences des radiations électromagnétiques*; les spectres de rotation seulement peuvent être pures (pour le reste en ayant une *superposition* spectres de vibration – spectres de rotation, respectivement spectres électroniques – spectres de vibration et rotation).

- Un *spectre d'adsorbtion* représente graphiquement une relation du type: $E = f(\lambda)$, respectivement $E = f(\nu)$:

$$E = \log(I_0 / I) = \varepsilon c l; \qquad (VI.3)$$

$E$: densité optique, ou extinction (absorbance);
$I_0$: intensité de la radiation monochromatique incidente, traversant une solution de concentration $c$ mol/l);
I: intensité de la radiation émergente, après un parcours de $l$ centimètres à travers la solution de concentration $c$;
ε: coefficient molaire d'extinction(densité optique en conditions standard, c = 1mol/l, l = 1cm.);
λ: longueur d'onde (nm); ν: fréquence de la radiation ($cm^{-1}$).

- Usuellement, un spectre d'adsorbtion peut être formé de trois domaines énergétiques, $E = h\nu$, $\nu(cm^{-1}) = 1/\lambda(nm)$:

| Domaine | Intervalle des fréquences correspondantes |
|---|---|
| infra-rouge (IR) | $< 12500\ cm^{-1}$ |
| visible (VIS) | $12500 - 25000\ cm^{-1}$ |
| ultra-violet (UV) | $> 25000\ cm^{-1}$ |

Les domaimes UV–VIS sont carractéristiques aux *transitions électroniques*; la couleur des composés est due aux absorbtions dans le domaine visible.

- Un spectre d'absorbtion est formé d'une ou plusieures *bandes*, chacune correspondant à une *transition* entre deux *états énergétiques*. Les propriétés caractéristiques des *bandes* d'un spectre d'absorbtion sont:

➢ ***La position***, qui est déterminée par les nombres d'onde (respectivement les fréquences, ν) associés aux niveaux énergétiques $E_1$, $E_2$, entre lesquels se produit la transition:

$$\nu = (E_1 - E_2) / hc \qquad (VI.4)$$

($h$: constante de Planck, $c$: vitesse de la lumière)

Notons que: $1000\ cm^{-1}$ = 1kK = 2,8584 kcal = 11,900 kJ = 0,123977 eV.

➢ ***L'allure*** d'une bande d'absorbtion est généralement bien représentée par une courbe du type Gauss.

➢ ***La surface*** (y compris *la largeur*) d'une bande est proportionnelle avec un paramètre caractérisant les transitions quantiques, la *force de l'oscillateur*, *f*, dont la valeur dépend de *l'intensité* ( **I** ) de la transition correspondante:

$$f = cte. \cdot \mathbf{I}^2 \qquad (VI.5)$$

➢ ***L'intensité*** (**I**) d'une transition est associée à son caractère plus ou moins permis, celui-ci étant décidé par certaines ***règles de sélection*** (voir annexe V):

- ***La règle de sélection de spin*** interdit les transitions électroniques entre des états ayant des multiplicités de spin (2S+1) différentes; par suite, selon cette règle de sélection, une transition sera *permise* si **ΔS = 0**.
- ***La règle de sélection Laporte*** est équivalente à la condition $\Delta l = \pm 1$ de la spectroscopie classique; selon cette règle, pour un groupe ayant un centre de symétrie, par exemple $\mathbf{O_h}$, *les transitions entre des états de même parité,* ***g → g, u → u*** *sont interdites.*

  Autrement dit, dans des molécules ayant un centre de symétrie, les transitions électroniques *d - d* sont interdites Laporte, les transitions permises étant *s - p, p - d, d - f*.

  Rappelons pourtant que dans le cas du cation octaédrique $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ la bande observée dans son spectre électronique était attribuée à la transition entre des orbitales *d* ($t_{2g}$ et $e_g$, termes spectraux correspondant aux états initial et final $^2T_{2g}$, respectivement $^2E_g$); c'est-à-dire que la règle de sélection Laporte a été *relâchée*.

On connait pas mal de cas de *violation des règles de sélection* des transition électroniques; ainsi, dans les spectres peuvent apparaître (comme conséquence de certains *mécanismes de relâchement*) des bandes peu intenses correspondant à des transitions formalement interdites par l'une ou l'autre des règles de sélection:

- ✓ La règle de sélection de spin, **ΔS = O**, peut être relâchée par *couplage spin -orbite*, lorsque les nombres quantiques *S* et *L* sont remplacés par le nombre quantique interne *J*.

  La tendance attendue est, par suite, une augmentation de l'intensité des transitions interdites de spin avec l'augmentation de la *constante de couplage spin-orbite*, par exemple, $d^1 < d^2 < \ldots < d^9$ et, respectivement, $3d < 4d < 5d$.
- ✓ La règle de sélection Laporte peut être relâchée par *un mécanisme vibronique*; l'excitation électronique est accompagnée aussi d'une excitation des modes de vibration et certains de ces modes de vibration *annulent, temporairement, le centre de symétrie.*

  La même règle peut être relâchée comme conséquence du fait que, participant à la formation des orbitales moléculaires **π**, les orbitales *d* du métal perdent leur caractère d'orbitales *d* pures.

En somme, compte tenu de la relation entre le caractère plus ou moins permis des transitions électroniques et les paramètres caractérisant les bandes correspondantes (intensité, respectivement coefficient molaire d'extinction, ε et force de l'oscilateur, *f*) on a les possibilités suivantes (tableau VI.1):

*Tableau VI.1*. Intensités des transitions électroniques.

| Type de transition | ε<br>($l\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$) | *f* |
|---|---|---|
| Interdite de spin, interdite Laporte | $10^{-2}$ - 1 | $10^{-7}$ |
| Permise de spin, interdite Laporte | 10 | $10^{-5}$ |
| Permise de spin, interdite Laporte mais permise par des mécanismes vibroniques | 10 - $10^2$ | $10^{-3}$ |
| Permise de spin, permise Laporte | $10^3$ - $10^5$ | $10^{-1}$ - 1 |

## ❒ Caractéristiques générales des spectres électroniques des combinaisons complexes

Bien que nombreuses de ces combinaisons sont colorées, observons que, généralement, aucune des leurs composantes isolées (cation métallique et ligands) n'absorbent pas dans le domaine visible. On peut noter ici quelques *caractéristiques générales des spectres d'absorbtion électronique des complexes des métaux du type d*:

➢ Une première catégorie de telles caractéristiques concerne *l'allure* et *la position* des bandes formant ces spectres:

- ✓ toutes les bandes sont larges, leur largeur étant souvent au dessus de 2000 $cm^{-1}$ et seulement rarement au dessous de 100 $cm^{-1}$ (notons, pour comparaison, que l'ordre de grandeur de la largeur des *lignes spectrales atomiques* est de 1 $cm^{-1}$);
- ✓ les bandes situées dans les domaines IR proche, VIS et UV proche sont, le plus souvent, très *faibles* ($\varepsilon = 10 - 10^2$); ces bandes s'appelent des bandes *"d -d"*; elles correspondent aux *transitions entre les états* ***fondamentaux*** *et* ***excités*** *des électrons* ***d*** *des ions métalliques*;
- ✓ souvent, des bandes beaucoup *plus intenses* sont observées à des *énergies plus élevées*, habituellement dans le domaine UV; ces bandes sont "*de transfert de charge*", entre l'ion métallique et les ligands (**M→L**, respectivement **L→M**);

- ✓ dans les domaines des énergies élevées (visible et ultraviolet) peuvent apparaître des bandes dues *aux transitions entre les orbitales du ligand* ($n - \pi^*$, $\pi - \pi^*$);
- ✓ le même domaine est caractéristique, dans le cas des complexes polynucléaires ayant des centres métalliques de même nature mais dans des degrés d'oxydation différents, aux bandes issues comme conséquence des *transitions d'inter-valence*, par exemple **M(II)→M(III), M(III)→M(IV)** ou **M(II)→M(IV)**.

Une image globale des transitions électroniques possibles dans le cas d'une combinaison de coordination d'un ion métallique donné est présentée graphiquement dans le diagramme VI.1.

Le diagramme ci-dessous (figure VI.1) reflète aussi, qualitativement, l'intensité des différents types de transitions et les domaines énergétiques caractéristiques:

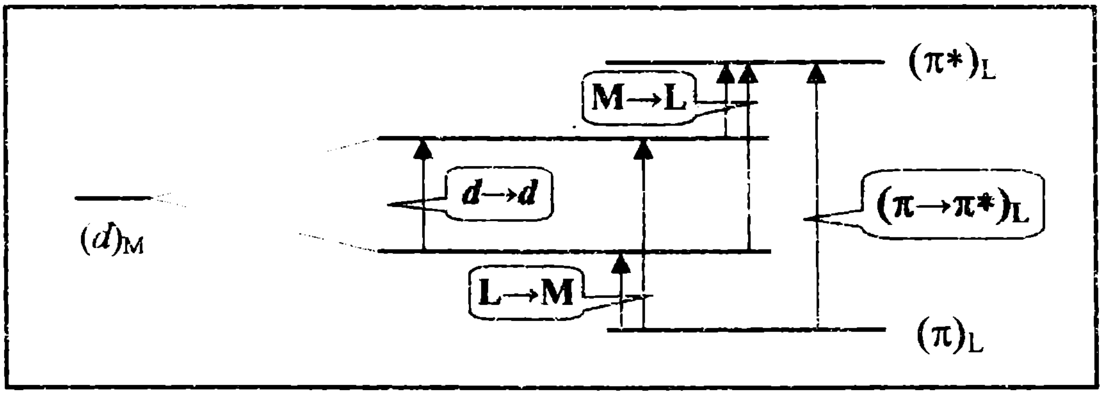


*Figure VI.1*. Catégories de transitions électroniques.

- ➢ Une deuxième catégorie de caractéristiques concerne les bandes relativement peu intenses associées aux *transitions "d – d"*.

La théorie du champ cristallin a mis en évidence le mécanisme d'apparition de ces transitions: l'effet répulsif des ligands a, comme conséquence, l'écart énergétique des orbitales *d* de l'ion métallique.

Lorsque ces orbitales *d* ne sont pas complètement occupées, l'absorbtion d'une radiation d'énergie adéquate (égale au paramètre $10Dq$) provoque la promotion d'un électron dans un niveau du type *d* énergétiquement supérieur.

Par exemple, on a vu le cas des composés $\mathbf{O_h}$ et $\mathbf{T_d}$ ayant des centres métalliques avec une structure électronique $d^1$, dont les spectres présentent, généralement, une seule bande, correspondant à une transition optique unique (figure VI.2):

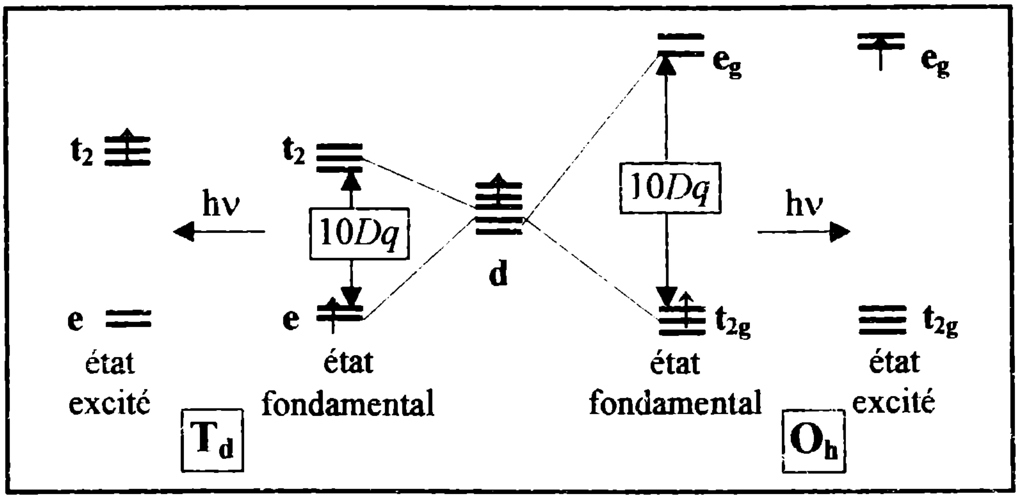


*Figure VI.2.* Transition *d-d* dans des complexes des métaux $d^1$.

La magnitude du paramètre $10Dq$ correspond, généralement, aux énergies des radiations du domaine visible et c'est la cause principale de la couleur des composés des métaux de transition.

## ❐ Transitions *d-d*

Les caractéristiques des régions correspondant aux transitions ***d* - *d*** des spectres électroniques des complexes (domaine visible) sont:

- Le nombre des bandes d'absorbtion est généralement bas:
  - ➢ les spectres électroniques des complexes octaédriques formés par les métaux ayant la cofiguration $d^1$, $d^4$, $d^6$ et $d^9$ contiennent, le plus souvent, *une bande d'absorbtion unique*;
  - ➢ les complexes octaédriques des métaux $d^2$, $d^3$, $d^7$ et $d^8$ donnent des spectres formés *au moins de trois bandes principales*;
  - ➢ les spectres électroniques des complexes des métaux $d^5$ présentent un *grand nombre d'absorbtions très faibles*, parmi certaines sont relativement aigues.
- Les bandes ont une intensité faible (les transitions sont Laporte-interdites).
- Les bandes sont larges (comme conséquence des facteurs déterminant des scindations supplémentaires des niveaux énergétiques: vibroniques, couplage spin-orbite, effet Jahn Tehller).

Dans le chapitre s'occupant de la théorie du champ cristallin ont été présentés, dans une manière condensée, quelques aspects concernant les transitions *d* - *d* dans le cas des combinaisons complexes des centres métalliques ayant la structure électronique $d^1$ *et* $d^2$. On a signalé que le raisonnement concernant le nombre et les caractéristiques des bandes d'absorbtion peut être conduit, dans deux manières différentes, suivant deux *méthodes d'approximation*.

Les deux méthodes diffèrent par *l'ordre de considération* des deux catégories de phénomènes conduisant à l'écart énergétique des orbitales *d*, avec formation des niveaux énergétiques différents, entre lesquels se produiront les transitions électroniques:

- ✓ l'écart énergétique des orbitales *d* sous l'influence du *champ cristallin*;
- ✓ les *répulsions interélectroniques.*

Ainsi:

- "*L'approximation du champ faible*", considère *premièrement* l'effet des *répulsions interélectroniques* dans l'ion métallique libre et *ensuite l'écart énergétique* des orbitales *d* sous l'influence du champ cristallin.
- L'ordre opposé de la considération de ces effets est adopté par "*l'approximation du champ fort*".

## ■ *L'approximation du champ faible*

○ Cette approximation concernant les transitions électroniques dans un composé complexe doit avoir, comme point de départ, les ***états énergétiques de l'ion métallique libre.***

- Un métal de transition avec la configuration $d^1$ peut être considéré, à la limite (en négligeant l'interaction avec les électrons ayant des nombres quantiques secondaires différents) un atome du type "hidrogénoïde".

Cet électron "*d*" possède de l'énergie cinétique et il est attiré par le noyau. L'opérateur de l'énergie (*Hamiltonian*) dans ce cas est:

$$H_{(H)} = -(\hbar/2m)\nabla^2 - e^2/r \qquad (VI.6)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger *(VI.7)* sont nommées des *fonctions d'onde monoélectroniques* (ou *orbitales*) et prennent la forme donnée par l'équation *(VI.8)*:

$$H_{(H)}\Phi = \varepsilon\,\Phi \qquad (VI.7)$$

$$\Phi = R_{nl}(r)Y^{l}_{m}(\theta,\varphi) \qquad (VI.8)$$

Rappelons aussi que les fonctions radiales $R_{nl}(r)$ dépendent seulement de la distance ***r*** entre l'électron et le noyau, pendant que les fonctions angulaires, $Y_m^l(\theta\ \varphi)$ (nommées armoniques sphériques) dépendent des coordonnés polaires θ et φ.

Les orbitales sont notées *1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d*; etc. pour indiquer le nombre quantique principal (***n*** = 1, 2, 3...) et le nombre quantique du moment orbital angulaire, ***l***, selon le code suivant:

| *l* | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5... |
|---|---|---|---|---|---|---|
| orbitale | *s* | *p* | *d* | *g* | *f* | *h*... |

À chaque valeur du nombre quantique ***l*** sont associées ($2l + 1$) valeurs du nombre quantique $m_l$ (rangeant dans l'intervalle *l*, *l* - 1, ...1, ...-*l*), décrivant la composante *z* du moment angulaire de l'électron. Par suite, on a: *une* orbitale du type *s*, *trois* orbitales du type *p*, *cinq* orbitales *d*, *sept* orbitales *f* etc.

L'opérateur *Hamiltonian* est une fonction des coordonnés spatiales usuelles (*x*, *y*, *z* ou *r*, *θ*, *φ*). Les électrons possèdent la propriété intrinsèque de *spin*, qui doit être regardée comme une propriété dans un espace indépendant, orthogonal (l'espace du spin); pour un électron, le spin ***s*** peut prendre seulement la valeur 1/2; la composante *z* du spin, $m_s$ prend ($2s + 1$) valeurs, rangeant dans l'intervalle *s*, *s* −1, ..., -*s* ; ainsi, pour un électron unique, $m_s = +1/2$ ou $-1/2$, valeurs notées aussi α ou β, ou bien ↑ ou ↓.

- Un ion métallique ayant la configuration $d^2$ peut être considéré un exemple d'atome polyélectronique.

Dans le cas d'un atome ayant *n* électrons, chacun d'eux possède une énergie cinétique, est attiré par le noyau et repoussé par les autres électrons. L'opérateur *Hamiltonian* sera:

$$H_{(n)} = \sum_i^n H_{(H)}(i) + \sum_{i<j}^n e^2 / r_{ij} \qquad (VI.9)$$

Dans ce cas, chaque paire de deux électrons (des *n* existants) subira des répulsions mutuelles dont l'intensité sera en relation de proportionnalité inverse avec les distance interélectroniques $r_{ij}$. La deuxième somme dans l'équation *(VI.9)* représente donc l'opérateur de Coulomb. Les solutions pour cet opérateur *Hamiltonian* sont:

$$H_{(n)}\Psi = E\,\Psi \qquad (VI.10)$$

Ces solutions sont nommées des *fonctions d'onde polyélectroniques* ou ***termes***, parce qu'elles décrivent le comportement de *n* électrons comme un *groupe*.

Par suite, bien que les fonctions polyélectroniques (*termes*) correspondant à une configuration $d^n$ (formant un groupe décrit par la relation *(VI.9)*) ne sont pas des orbitales, elles possèdent, similairement aux orbitales (décrites par l'équation *(VI.10)*), les qualités des moments angulaire orbital et de spin. Leur *moment angulaire orbital* ***L*** est noté en fonction de la valeur, selon le code:

| $L$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5... |
|---|---|---|---|---|---|---|
| terme | ***S*** | ***P*** | ***D*** | ***F*** | ***G*** | ***H...*** |

À chaque valeur $L$ sont associées $(2L + 1)$ valeurs de $M_L$, qui représentent les composantes $z$ du moment orbitale angulaire.

Le *moment angulaire de spin* d'un terme est noté $S$ et peut prendre des valeurs entières séparées, basées sur 0 ou 1/2, dépendant de la configuration électronique ($S = 0, 1, 2\ldots$ ou $S = 1/2, 3/2, 5/2\ldots$).

À chaque valeur $S$ sont associées $(2S + 1)$ valeurs des composantes $z$ du moment angulaire de spin du terme, $M_S = S, S - 1, \ldots, -S$.

Un ***terme*** (ou *terme spectral*) est donc un ensemble de niveaux énergétiques caractérisés par une paire de valeurs du moment angulaire orbital $L$ et du moment angulaire de spin $S$ et est désigné avec un symbole du type $^{2S+1}L$ (par exemple $^2D$: *doublet* $D$; $^3F$: *triplet* $F$ etc.).

Étant doné que:

- ✓ on a $(2S + 1)$ valeurs de $M_L$ pour une valeur $L$ et $(2S + 1)$ valeurs de $M_S$ pour une valeur $S$;
- ✓ les moments angulaires orbitales et de spin sont des propriétés *indépendantes*,

*chaque terme* est $(2L + 1)(2S + 1)$ *dégénéré*.

Observons que, par opposition aux *orbitales*, dans le cas des *termes* (fonctions d'onde de plusieurs électrons), pour leur désignation autant que pour la désignation des moments angulaires correspondants et de leurs composantes $z$ on a utilisé des *lettres majuscules*. Cette différence découle de la relation entre $l$ et $L$, respectivement entre $s$ et $S$, déterminée à l'aide des *règles de couplage vectoriel*.

Ainsi, selon une telle règle de couplage $L - S$ (Russell - Saunders): le moment angulaire orbital $L$, respectivement le moment angulaire de spin d'une paire d'électrons en interaction mutuelle peut prendre des valeurs comprises entre leur somme et leur différence:

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \ldots, |l_1 - l_2| \qquad (VI.11)$$

$$S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \ldots, |s_1 - s_2| \qquad (VI.12)$$

La signification de cette règle est que *les moments angulaires de chaque paire d'électrons doivent être parallèles ou opposés* et *la condition quantique permet seulement des valeurs séparées entières rangeant entre ces limites.*

Analysons, par exemple le cas d'une configuration électronique $d^2$:

- la valeur $l$ de chaque électron sera égale à 2;
- par suite, $L$ peut prendre les valeurs 4, 3, 2, 1 ou 0, correspondant aux symboles ***G, F, D, P*** ou ***S***;
- les valeurs du nombre quantique de spin $s$ pour chaque électron est ½, ainsi que $S$ peut prendre les valeurs 1 (½ + ½) ou 0 (½ - ½);
- les termes générés par la configuration électronique $d^2$ seront donc, *théoriquement*, $^3G$, $^3F$, $^3D$, $^3P$, $^3S$, $^1G$, $^1F$, $^1D$, $^1P$, et $^1S$;
- toutefois, pour des électrons *"équivalents"* (ayant les mêmes valeurs des nombres quantiques $n$ et $l$) seulemet certains de ces termes sont possibles, parce que certains des arrangements électroniques associés ne respectent pas la règle de Pauli;
  - ✓ ainsi, le "premier" électron peut avoir n'importe quelle des cinq valeurs $m_l$ et des deux valeurs $m_s$, ce qui représente 10 possibilités;
  - ✓ le "deuxième" électron, en raison du principe d'exclusion, reste avec seulement 9 possibilités de combinaison ($m_l$ + $m_s$), ce qui donne 90 arrangements (10 **x** 9) pour une paire;
  - ✓ l'indistinctivité des électrons conduit au fait que les notions de "premier" et "deuxième" n'ont pas du sens, ainsi que, en fait, chaque arrangement a été conté deux fois.

Par suite, en tenant compte de tous ces aspects, on peut assumer que la configuration $d^2$ d'un ion libre est *45 fois dégénérée*. On peur démontrer que ça correspond aux termes spectraux $^1G$, $^3F$, $^1D$, $^3P$ et $^1S$; ainsi, le couplage des vecteurs $(m_l)_1$, $(m_l)_2$ conduit aux valeurs suivantes:

| $(m_l)_1$ / $(m_l)_2$ | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | **4** | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 1 | 3 | **2** | 1 | 0 | -1 |
| 0 | 2 | 1 | **0** | -1 | -2 |
| -1 | 1 | 0 | -1 | **-2** | -3 |
| -2 | 0 | -1 | -2 | -3 | **-4** |

- En supposant que les deux électrons ont la même valeur $m_s$ = ½, pour les deux électrons $S$ = (½ + ½) = 1; dans ce cas les deux électrons doivent avoir, obligatoirement, des valeurs $m_l$ différentes (principe d'exclusion), ce qui exclut les valeurs $M_L$ diagonales du tableau ci-dessus.

- Par suite, pour une valeur **$S$** = 1, $M_L$ peut prendre les valeurs:
  - ✓ **3, 2, 1, 0, -1, -2, -3** – correspondant à un terme ayant la valeur **$L$** égale à **3**, c'est-à-dire un terme **$F$** qui, tenant compte de la multiplicité de spin (2$S$ + 1), sera un *terme triplet* $^3F$;
  - ✓ **1, 0, -1** – ce qui correspond à **$L$** = **1**, respectivement à *un terme triplet* $^3P$.

- Lorsque les deux électrons ont des valeurs $m_s$ différentes (+ et - ½), **$S$** sera égal à 0 et $M_L$ peut prendre les valeurs:
  - ✓ **4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4** → *terme singlet* $^1G$;
  - ✓ **2, 1, 0, -1, -2** → *terme singlet* $^1D$;
  - ✓ **0** → *terme singlet* $^1S$.

*Tableau VI.2.* Dégénération (2$L$ + 1)(2$S$ + 1) des termes de la configuration $d^2$:

| $^3F$ | $^3P$ | $^1G$ | $^1D$ | $^1S$ |
|---|---|---|---|---|
| 21 | 9 | 9 | 5 | 1 |

La somme des dégénérations des tous les termes donne une *dégénération totale* de la configuration $d^2$ égale à **45**.

L'ordre énergétique des termes d'un ion libre $d^2$ est la suivante:

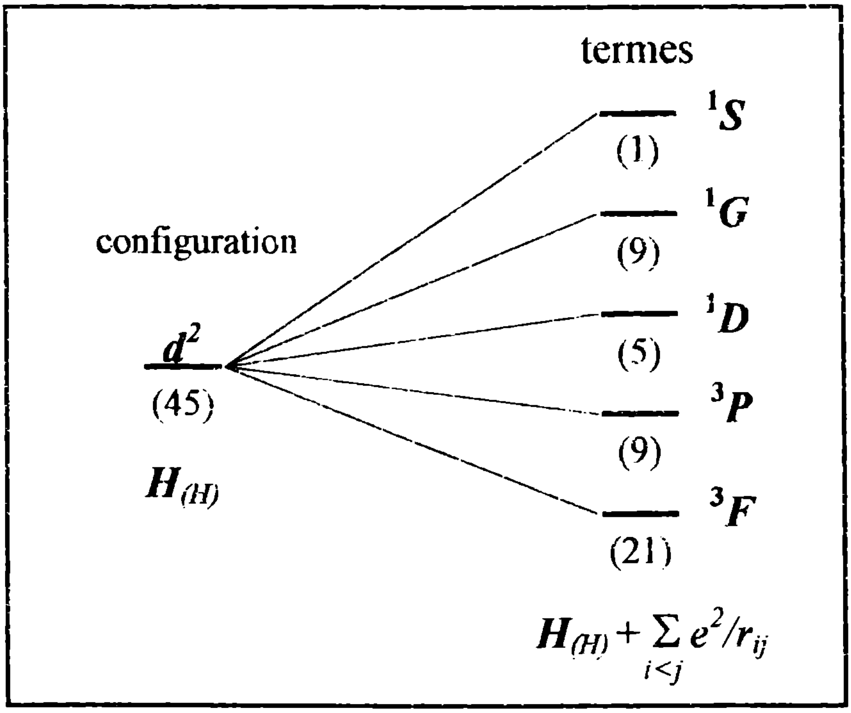


*Figure VI.3.* Ordre énergétique des termes d'un ion libre $d^2$.

Notons que l'ordre énergétique des termes d'un ion libre n'est pas déterminé par les propriétés du moment angulaire seulement et, généralement, pour l'établir, sont nécessaires des calculations compliquées.

On peut pourtant décider *uniquement* lequel des termes ci-dessus a l'énergie la plus basse (lequel est le *terme d'état fondamental*), en utilisant certaines règles simples dues à Hund:

(1): Le terme d'état fondamental aura *la multiplicité de spin maximale* (***S*** maximal).

(2): Si la première règle n'élimine pas l'ambiguïté, le terme d'état fondamental sera celui ayant les valeurs ***S, L*** *maximales*.

Par suite, le terme fondamental d'un ion métallique libre $d^2$ est $^3F$.

Synthétisons les aspects concernant les niveaux énergétiques dans un ion métallique de transition *à l'état libre* (résumés, graphiquement, pour la configuration $d^2$, dans le diagramme VI.3):

- Une ***configuration*** $d^n$ décrit un ensemble orbital correspondant aux arrangements *énergétiquement équivalents* des $n$ électrons, l'équivalence concernant seulement *l'énergie cinétique* des électrons et leur *attraction par le noyau*.

  Ainsi, dans le cas de la configuration $d^2$, on a 45 possibilités *énergétiquement équivalentes* (du point de vue *énergie cinétique* et *attraction par le noyau*) de placer deux électrons dans les cinq orbitales $d$ (partie gauche du diagramme VI.3).

- Les ***termes*** correspondant à une configuration donnée résultent en considérant une contribution énergétique supplémentaire: *l'interaction du type Coulomb*, respectivement la *répulsion mutuelle des électrons*.

  Dans le cas de la configuration $d^2$, aux **45** arrangements des deux électrons équivalents du point de vue énergie cinétique et attraction des électrons par le noyau correspondent (voir la partie droite du diagramme VI.3):

  ✓ **21** arrangemments équivalents, *optimales* du point de vue: *énergie cinétique, attraction par le noyau et répulsions mutuelles* (minimales, dans ce cas) des électrons; ces **21** arrangements (ayant les *énergies équivalentes* les plus favorables que possible) ont aussi les *mêmes propriétés du moment angulaire*, désignées par le symbole $^3F$ et forment, ensemble, le *terme d'état fondamental* de la configuration $d^2$ (celui qui a l'énergie la plus basse);

- ✓ 9 arrangements équivalents en fonction de mêmes contraintes énergétiques, qui représentent une *deuxième option*; ces 9 arrangements ont, eux aussi, des propriétés identiques du moment anugulaire, désignées par le symbole ***$^3P$***, et forment, ensemble, le *terme suivant* (selon l'ordre croissant de l'énergie);
- ✓ 5 possibilités équivalentes de satisfaire les contraintes (énergie cinétique + force attractive du noyau + répulsions interélectroniques), toutes les cinq ayant le même moment angulaire, correspondent au niveau énergétique suivant; ces **5** arrangements forment le terme ***$^1D$*** d'un ion libre ayant la configuration $d^2$ etc.

- Chacun des membres de chaque terme est une *fonction d'onde de deux électrons* qui décrit l'un ou l'autre des arrangements particuliers *d'exactement deux électrons*.

Les *interactions* entre ces deux électrons sont les suivantes:

- ✓ interactions *électrostatiques* (répulsives);
- ✓ interactions *magnétiques* (indépendantes), nommées *couplages spin-orbite*; l'effet de ces dernières est, généralement, beaucoup plus faible que celui du couplage électrostatique et, bien qu'elles sont très importantes pour les propriétés magnétiques des composés des métaux de transition, dans nos discussions présentes, concernant les spectres électroniques, on peut les ignorer.

*Tableau VI.3*. Termes générés par les différentes configurations $d^n$. ***

| $n$ | 1 | 2 | | 3 | | 4 | | | 5 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(10-n)$ | $(d^1, d^9)$ | $(d^2, d^8)$ | | $(d^3, d^7)$ | | $(d^4, d^7)$ | | | $(d^5)$ | | |
| Termes | | $^1S$ | | | | $^1S(2)$ | | | $^2S$ | | $^6S$ |
| | | | $^3P$ | $^2P$ | $^4P$ | | $^3P(2)$ | | $^2P$ | $^4P$ | |
| | $^2D$ | $^1D$ | | $^2D(2)$ | | $^1D(2)$ | $^3D$ | $^5D$ | $^2D(3)$ | $^4D$ | |
| | | | $^3F$ | $^2F$ | $^4F$ | $^1F$ | $^3F(2)$ | | $^2F(2)$ | $^4F$ | |
| | | $^1G$ | | $^2G$ | | $^1G(2)$ | $^3G$ | | $^2G(2)$ | $^4G$ | |
| | | | | $^2H$ | | | $^3H$ | | $^2H$ | | |
| | | | | | | | | | $^2I$ | | |

*** La chiffre suivant un terme indique le nombre des termes du type respectif dans la configuration donnée.

Il y a une possibilité rapide d'établir *exclusivement le terme d'état fondamental* correspondant à une configuration $d^n$ d'un ion métallique libre.

➢ Prenons comme exemple, cette fois-ci, le terme d'état fondamental de la configuration $d^4$:

Rappelons que, selon les règles de Hund, le terme d'état fondamental doit avoir la multiplicité de spin maximale; cette condition est accomplie lorsque tous les électrons ont la valeur 1/2 de $\boldsymbol{m_s}$ (↑, respectivement α).

En respectant le principe d'exclusion, les quatre électrons doivent avoir des valeurs $\boldsymbol{m_l}$ différentes.

La valeur maximale de $\boldsymbol{L}$ (décidant, entre deux termes ayant, tous les deux, la valeur $\boldsymbol{S}$ maximale, le terme d'état fondamental) peut être réalisée pour la suivante répartition des 4 électrons selon leurs valeurs $\boldsymbol{m_l}$:

| $\boldsymbol{m_l}$ | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |
|---|---|---|---|---|---|
| | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | |

Les contraintes mentionnées ci-dessus conduisent aux suivantes valeurs $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$ du terme qui sera *le terme d'état fondamental*:

✓ $M_S = \sum(m_s)_i = 4 \times 1/2 = 2 \longrightarrow S = 2 \longrightarrow 2S + 1 = 5$

✓ $L = 2 \longrightarrow$ terme $\boldsymbol{D}$, respectivement $^5\boldsymbol{D}$.

➢ En ce qui concerne le terme d'état fondamental (qui, dans ce cas-ci est le terme unique) d'un ion libre $d^1$, il est un *doublet* $\boldsymbol{D}$ ($^2\boldsymbol{D}$).

Le fait que cette configuration contient *un seul électron* semble, à une première vue, en contradiction avec la définition d'un *terme* (fonction d'onde de plusieurs électrons); la contradiction est seulement apparente, parce que *"plusieurs"* contient le cas particulier *"un"*.

En résumant, les termes d'état fondamental, établis dans le respect des règles de Hund, sont présentés dans le tableau VI.4:

Tableau VI.4. Termes d'état fondamental des configurations $d^n$.

| $n$ ; 10 - $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Terme d'état fondamental | $^2\boldsymbol{D}$ | $^3\boldsymbol{F}$ | $^4\boldsymbol{F}$ | $^5\boldsymbol{D}$ | $^6\boldsymbol{S}$ |

○ Analysons, dans ce qui suit, **l'effet du champ cristallin faible sur les termes correspondant à une configuration électronique $d^n$** de l'ion métallique libre.

- Rappelons que les termes représentent des *fonctions d'onde polyélectroniques*, respectivement ils décrivent le comportement de plusieurs électrons dans un ion libre, les électrons en question étant en interaction électrostatique du type Coulomb.

La *partie angulaire* des *termes* est détérminée par la théorie du moment angulaire dans une manière similaire aux parties angulaires des fonctions d'onde monoélectroniques (*orbitales*).

- Lorsque un centre métallique est entouré par des ligands associés à des *charges négatives ponctuelles* l'opérateur *Hamiltonien* sera donné par l'équation *VI.13*:

$$H_{cc} = \sum_i^n H_{(n)} + \sum_{i<j}^n e^2 / r_{ij} + V_{cc} \qquad (VI.13)$$

✓ $\sum_{i<j}^n e^2 / r_{ij}$ : *opérateur de Coulomb*;

✓ $V_{cc}$ : *opérateur du champ cristallin*, décrivant l'énergie potentielle établie par les charges ponctuelles.

L'effet d'un champ cristallin (octaédrique, par exemple) sur les densités électroniques caractérisant les membres d'un terme de l'ion libre sera exactement le même que dans le cas des orbitales correspondantes. Autrement dit, les termes subiront, sous l'inflence du champ cristallin, une *séparation énergétique*, similaire à la celle des orbitales correspondantes. On doit faire ici quelques remarques:

✓ le résultat de l'effet du champ cristallin sur un terme de l'ion libre étant toujours une fonction d'onde polyélectronique, s'appele "*terme*" aussi;

✓ étant donné que le champ cristallin est complètement défini par ses coordonnés spatiales (*x, y, z*), *la séparation énergétique d'un terme de l'ion libre sous l'effet d'un tel champ n'a pas des conséquences sur sa dégénération de spin*; autrement dit, *le champ cristallin n'a pas des propriétés de spin*.

Par suite, la *distribution angulaire de la densité électronique* d'un terme est en relation intime avec celle de l'orbitale ayant la même valeur du nombre quantique du moment angulaire (***L***, respectivement ***l***); plus exactement, la distribution angulaire de la densité électronique d'un terme peut être *la même* ou *complémentaire* à la celle de l'orbitale correspondante (selon la valeur ***L***, ***l***).

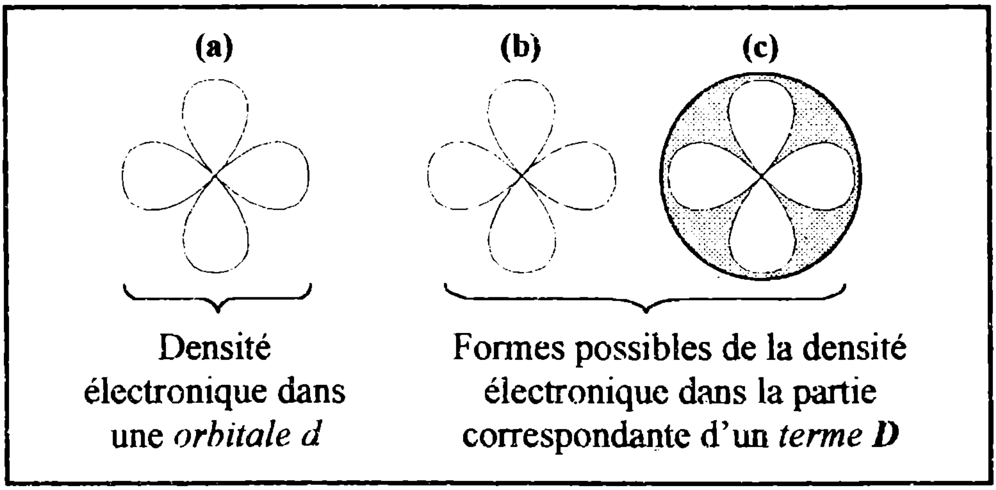

(a)
(b)
(c)
Densité électronique dans une *orbitale d*
Formes possibles de la densité électronique dans la partie correspondante d'un *terme D*

*Figure VI.4.* Relation orbitale *d* (*l* =2) / terme *D* (*L* = 2) concernant la distribution de la densité électronique:

Dans la figure VI.4:

- ✓ l'identité des distributions (**b**) et (**a**) est évidente;
- ✓ dans le cas (**c**) une partie de la distribution de la densité électronique prend la forme d'une sphère de laquelle a été soustraite la densité (**b**); alternativement, (**c**) peut être regardée comme une distribution de charge *positive* dans (**b**).

Les composantes d'un terme ***D*** adoptent l'une des deux formes (**b**) ou (**c**) en fonction du nombre d'électrons des fonctions d'onde polyélectroniques.

En conclusion, les formes des densités électroniques pour les *cinq* membres d'un *terme **D*** sont liées étroitement aux formes des densités électroniques dans les cinq *orbitales **d***.

Cette relation *termes orbitales correspondantes* est valable pour les termes de toutes catégories.

- ♦ Un terme ***S***, similairement à une orbitale *s*, est *non-dégénéré*. L'effet d'un champ cristallin (de toute symétrie) sera seulement la *modification de l'énergie* du terme concerné.

Par exemple, le terme d'état fondamental d'un ion $d^5$ est $^6S$;

- ✓ dans un champ octaédrique il est noté $^6A_{1g}$; (l'orbitale correspondante, *s*, ayant une distribution sphérique de la densité électronique, forme la *représentation irréductible totalement symétrique* des tous les groupes de symétrie);
- ✓ dans un champ tétaédrique, n'ayant pas un centre de symétrie, ce terme devient $^6A_1$.

- Les trois orbitales *p* sont orientées selon les trois axes cartésiennes. Par suite:
    - ✓ dans un champ *octaédrique* ces orbitales subissent, de la part des charges poncuelles situées sur ces axes, des répulsions égales, l'énergie des trois orbitales *p* restant *non-dégénérée*;
    - ✓ l'effet sur les orbitales *p* est toujours *identique* dans le cas d'un champ *tétraédrique*;
    - ✓ similairement, un terme $^{2S+1}\boldsymbol{P}$ de l'ion libre reste *non-scindé* dans des champs $O_h$ et $T_d$, il dévenant $^{2S+1}\boldsymbol{T_{1g}}$ ($O_h$), respectivement $^{2S+1}\boldsymbol{T_1}$ ($T_d$).
- Suivant la manière connue dans le cas des orbitales *d*, les cinq membres d'un terme $^{2S+1}\boldsymbol{D}$ de l'ion libre sont scindés, en champ cristallin, en plusiers groupes, par exemple $^{2S+1}\boldsymbol{T_{2g}}$ + $^{2S+1}\boldsymbol{E_g}$ dans un chmap $O_h$ et $^{2S+1}\boldsymbol{E}$ + $^{2S+1}\boldsymbol{T_2}$ dans un champ $T_d$.
- Les termes *F* des ions libres subiront, sous l'effet d'un champ cristallin, un écartement énergétique similaire, *jusqu'à un certain point*, au celui des orbitales du type *f*.

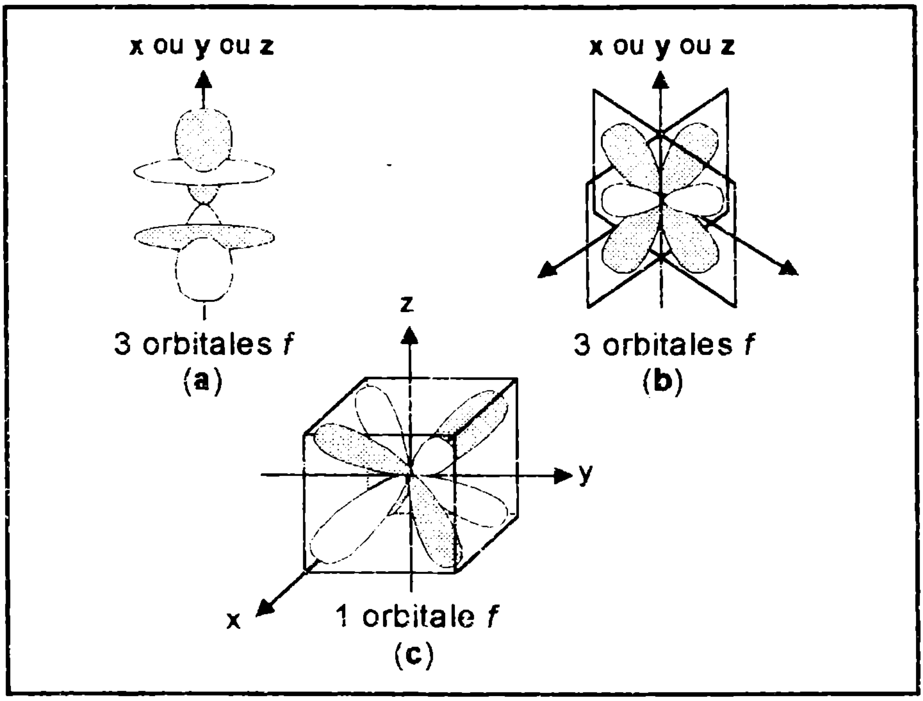


*Figure VI.5*. Orbitales *f* réelles.

On observe que les sept orbitales *f* forment, du point de vue de la distribution de la densité électronique, *trois catégories*: **(a)**, **(b)**, **(c)**; par suite, dans un *champ cristallin*, ces trois catégories seront *repoussées différemment*.

Par exemple, dans un *champ octaédrique* (voir figure VI.6):

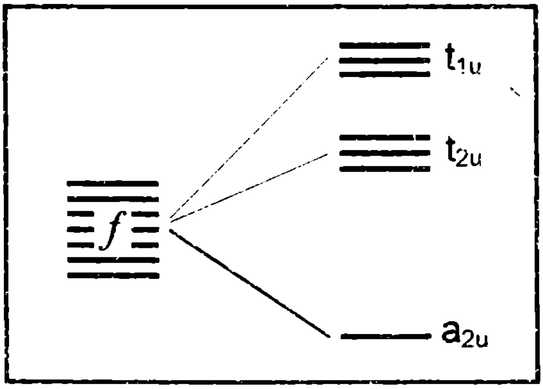
✓ les trois orbitales de la catégorie **(a)** ($f_{x^3}$, $f_{y^3}$, $f_{z^3}$), formant, dans le groupe **O$_h$** la représentation irréductible tridimensionnelle $t_{1u}$, seront les plus repoussées, parce que leurs lobes sont orientés directement vers les ligands (situés sur les axes *x*, *y*, *z*);

✓ les trois orbitales de la catégorie **(b)**, $f_{x(z^2-y^2)}$, $f_{y(x^2-z^2)}$, $f_{z(x^2-y^2)}$, formant la représentation irréductible $t_{2u}$, seront moins repoussées, étant doné qu'elles sont orientées entre les ligands;

✓ la moins repoussée sera l'unique orbitale formant la catégorie **(c)**, $f_{xyz}$ (représentation irréductible $a_{2u}$), parce que, dans ce cas, les huit lobes (orientés vers le sommets du cube contenant l'octaèdre) sont encore plus éloignés des ligands que dans le cas **(b)**.

*Figure VI.6.*

Séparation énergétique des orbitales *f* dans un champ *octaédrique*.



Étant donné que les termes ***F*** en question sont générés par une configuration $d^n$ (et pas $f^n$), la similitude *terme **F** – orbitales f* concernant la séparation sous l'effet du champ cristallin *se résume* aux aspects suivants: *nombre de catégories résultées* et *nombre des membres de chaque catégorie*.

Ainsi, dans un champ octaédrique, un terme ***F*** généré par une configuration $d^n$ aura les suivantes *particularités*:

✓ Les termes ***F*** étant des fonctions d'onde polyélectroniques construites de produits d'orbitales *d* (symétrie ***g*** dans un champ **O$_h$**,), vont se scinder dans des termes dont la symétrie sera toujours ***g***:

$$F(d^n) \rightarrow T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$$

✓ Le *signe* (ou le *sens*) de la séparation peut être soit *identique*, soit *différent* par comparaison au celui caractérisant les orbitales *f*; il dépend du *nombre d'électrons* correspondant à une configuration $d^n$ donnée.

Par suite, l'ordre énergétique des termes résultés par séparation du'un tereme $^{2S+1}F$ de l'ion libre $d^n$ dans un champ *octaédrique* peut être:

$$^{2S+1}T_{1g} < {}^{2S+1}T_{2g} < {}^{2S+1}A_{2g} \quad \text{ou} \quad {}^{2S+1}A_{2g} < {}^{2S+1}T_{2g} < {}^{2S+1}T_{1g}$$

- En somme, la *scindation des termes des ions libres correspondant aux différentes configurations* $d^n$ est présentée dans le tableau VI.5:

Tableau VI.5. Scindation des termes des ions libres.

| Terme | Dégénération | États (termes) dans un champ octaédrique |
|---|---|---|
| ***S*** | 1 | $A_{1g}$ |
| ***P*** | 3 | $T_{1g}$ |
| ***D*** | 5 | $E_g + T_{2g}$ |
| ***F*** | 7 | $A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$ |
| ***G*** | 9 | $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$ |
| ***H*** | 11 | $E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$ |
| ***I*** | 13 | $A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$ |

- Une corrélation entre les espèces de symétrie dans le groupe $\mathbf{O}_h$ et dans certains des groupes dérivés (par abaissement de la symétrie) est présentée dans le tableau VI.6:

Tableau VI.6. Correlation des représentations irréductibles des groupes de symétyrie différents.

| $\mathbf{O}_h$ | $\mathbf{T}_d$ | $\mathbf{D}_{4h}$ | $\mathbf{D}_3$ | $\mathbf{C}_{4v}$ | $\mathbf{C}_{2h}$ | $\mathbf{C}_{2v}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | $A_1$ | $A_{1g}$ | $A_1$ | $A_1$ | $A_g$ | $A_1$ |
| $A_{2g}$ | $A_2$ | $B_{1g}$ | $A_2$ | $B_1$ | $B_g$ | $A_2$ |
| $E_g$ | $E$ | $A_{1g} + B_{1g}$ | $E$ | $A_1 + B_1$ | $A_g + B_g$ | $A_1 + A_2$ |
| $T_{1g}$ | $T_1$ | $A_{2g} + E_g$ | $A_2 + E$ | $A_2 + E$ | $A_g + 2B_g$ | $A_2 + B_1 + B_2$ |
| $T_{2g}$ | $T_2$ | $B_{2g} + E_g$ | $A_1 + E$ | $A_1 + E$ | $2A_g + B_g$ | $A_1 + B_1 + B_2$ |

- On peut donc résumer (sans discuter, pour le moment, l'ordre énergétique des termes) *l'effet d'un champ cristallin octaédrique sur les termes d'état fondamental des ions métalliques* $\boldsymbol{d^n}$ *libres* (tableau *VI.7*).

*Tableau VI.7*. Termes des configurations $d^n$ dans un champ octaédrique.

| Configuration | Terme fondamental de l'*ion libre* | Termes générés par l'effet du *champ octaédrique* |
|---|---|---|
| $d^1$ | $^2D$ | $^2T_{2g} + {}^2E_g$ |
| $d^2$ | $^3F$ | $^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^3A_{2g}$ |
| $d^3$ | $^4F$ | $^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^4A_{2g}$ |
| $d^4$ | $^5D$ | $^5T_{2g} + {}^5E_g$ |
| $d^5$ | $^6S$ | $^6A_{1g}$ |
| $d^6$ | $^5D$ | $^5T_{2g} + {}^5E_g$ |
| $d^7$ | $^4F$ | $^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^4A_{2g}$ |
| $d^8$ | $^3F$ | $^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^3A_{2g}$ |
| $d^9$ | $^2D$ | $^2T_{2g} + {}^2E_g$ |

- Pour clarifier *l'ordre énergétique des termes* générés comme effet du *champ cristallin* sur le terme fondamental de l'ion libre, commençons par faire quelques remarques:

➢ On a vu que les termes d'état fondamental des configurations $d^n$ et $d^{10-n}$ sont les mêmes; la raison est que, sur plusieurs aspects, le comportement d'une configuration contenant *(n-1) électrons* est similaire au celui d'une configuration contenant *n "trous"*: *deux "trous" se repoussent mutuellement exactement comme deux électrons.*

➢ Cette symétrie du comportement entre les configurations ne se manifeste que *partiellement* dans le cas des termes, dans le sens que elle *ne s'applique pas aux énergies absolues* des chacuns des termes résultés par séparation en champ cristallin.
Autrement dit, bien que les termes génerés dans un champ **O$_h$** par les termes d'état fondamental $^2D$ ($d^1$) et $^2D$ ($d^9$) sont $^2T_{2g}$ et $^2E_g$, *l'ordre énergétique de ces termes n'est pas la même.*

Généralement, les ordres énergétiques possibles pour les termes que les termes d'état fondamental ***D*** et ***F*** des ions libres $d^n$ ($n$ = 1-4, 6-9) génèrent dans un champ **O$_h$** sont:

$$^{2S+1}D \longrightarrow \begin{cases} ^{2S+1}T_{2g} < E_g \\ ^{2S+1}E_g < {}^{2S+1}T_{2g} \end{cases}$$

$$^{2S+1}F \longrightarrow \begin{cases} ^{2S+1}T_{1g} < {}^{2S+1}T_{2g} < {}^{2S+1}A_{2g} \\ ^{2S+}A_{2g} < {}^{2S+1}T_{2g} < {}^{2S+1}T_{1g} \end{cases} \qquad (^{2S+1}T_{2g}\ \underline{\text{toujours au milieu}})$$

Par suite, dans le cas des composés des ions métalliques dont le terme fondamental, à l'état libre, est du type *F*, compte tenu des *ordres énergétiques possibles des termes de multiplicité de spin maximale* dans un champ *octaédrique*, on a les possibilités suivantes (figure VI.7):

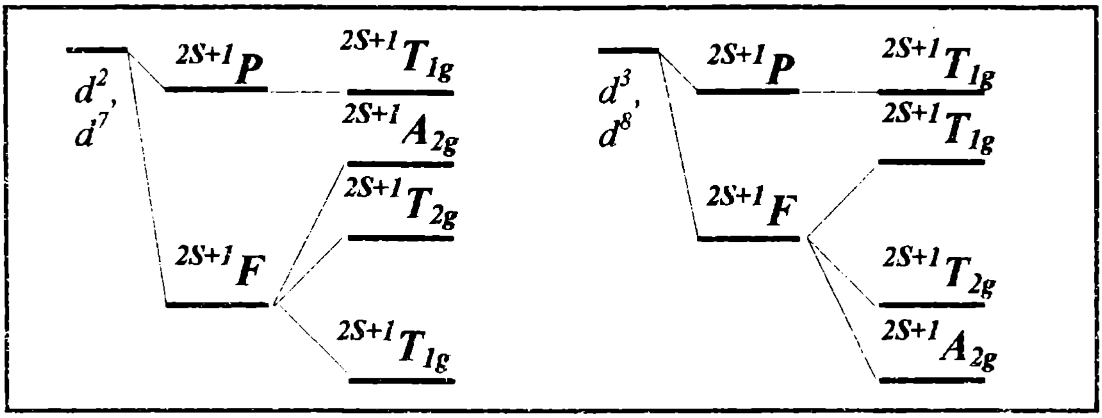


*Figure VI.7*. Successions possibles des termes générés par un terme *F* de l'ion métallique libre dans un champ octaédrique.

Lorsque le terme fondamental du type *F* correspond à une configuration $d^2$ ($^3F$), c'est le diagramme gauche de la figure VI.7 qui représente l'ordre énergétique des termes dans le champ octaédrique. Le résultat est, du point de vue qualitatif, pratiquement identique avec celui obtenu en utilisant *l'approximation du champ fort*.

### ■ *L'approximation du champ fort*

Rappelons que dans l'étude de la théorie du champ cristallin nous avons établi, en utilisant le *modèle d'approximation du champ fort*, les symboles *d'état fondamental* dans un champ O$_h$ pour les ions $d^1$ ($^2T_{1g}$) et $d^2$ ($^3T_{1g}$).

En appliquant le même raisonnement pour la configuration $d^3$:

- ➢ A l'état fondamental, les *distributions électroniques entre les niveaux* $t_{2g}$ et $e_g$, dans un champ fort (ou faible) sont:

| $d^n$ | $d^1$ | $d^2$ | $d^3$ |
|---|---|---|---|
| $e_g$ | | | |
| $t_{2g}$ | ↑ | ↑ ↑ | ↑ ↑ ↑ |

- ➢ En tenant compte de la restriction concernant la *multiplicité de spin maximale pour le terme fondamental* et en appréciant le *nombre des possibilités* de placer les électrons (ou les "trous") dans les orbitales correspondantes, on obtient la *dimension de la représentation irréductible* (respectivement *A*, *E* ou *T*) formant le *terme fondamental* autant que sa *multiplicité de spin*.

- En tenant compte que tous les termes doivent être paires (g), les symboles complets des termes (ex. $T_{1g}$ ou $T_{2g}$) sont établis sur la base des règles de multiplication des représentations irréductibles.

| $d^n$ ($t_{2g}^{m} e_g^{n}$) | Possibilités de placer les électrons (ou les “trous”) | | | 2S + 1 | Terme fondamental |
|---|---|---|---|---|---|
| | (a) | (b) | (a×b)→χ(E) | | |
| ($t_{2g}^{1} e_g^{0}$) | 3 | 1 | 3 → T | 2 | $^2T_{2g}$ |
| ($t_{2g}^{2} e_g^{0}$) | 3 | 1 | 3 → T | 3 | $^3T_{1g}$ |
| ($t_{2g}^{3} e_g^{0}$) | 1 | 1 | 1 → A | 4 | $^4A_{2g}$ |

(a) : possibilités de placer *m* électrons (6-m “trous’) dans *3* orbitales $t_{2g}$;

(b) : possibilités de placer *n* électrons (4-n “trous’) dans *deux* orbitales $e_g$,

χ(E): caractère de l’espèce de symétrie associée au terme fondamental par rapport à l’opération d’identité.

Soulignons que *le traitement d'une configuration électronique donnée dans les deux approximation a comme résultat les mêmes termes spectraux, ce qui diffère étant seulement leur ordre énergétique.*

Rappelons que selon *l’approximation du champ fort*, pour un ion $d^2$ dans un champ *octaédrique*, *l’ordre énergétique* des états possibles (état fondamental et états excités) déterminé par *l’opérateur du champ cristallin* est:

$$t_{2g}^{2} < t_{2g}^{1} e_g^{1} < e_g^{2}.$$

L’évaluation du nombre des possibilités de placer les électrons dans les orbitales et la prise en compte des *effets des répulsions électroniques*, c’est-à-dire de *l’opérateur du Coulomb*, conduit aux *termes triplets* (fonctions polyélectroniques) générés par l’ion $d^2$ dans un *champ octaédrique fort*:

- $e_g^{2} \longrightarrow {}^3A_{2g}$
- $t_{2g}^{1} e_g^{1} \longrightarrow {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$, $E({}^3T_{1g}) > E({}^3T_{2g})$
- $t_{2g}^{2} \longrightarrow {}^3T_{1g}$ (terme fondamental)

↑ Énergie augmente

Une ***corrélation partielle*** des diagrammes des *termes d’une* configuration $d^2$ dans les limites des *approximations du champ faible* et du *champ fort* est présentée dans la figure VI.8.

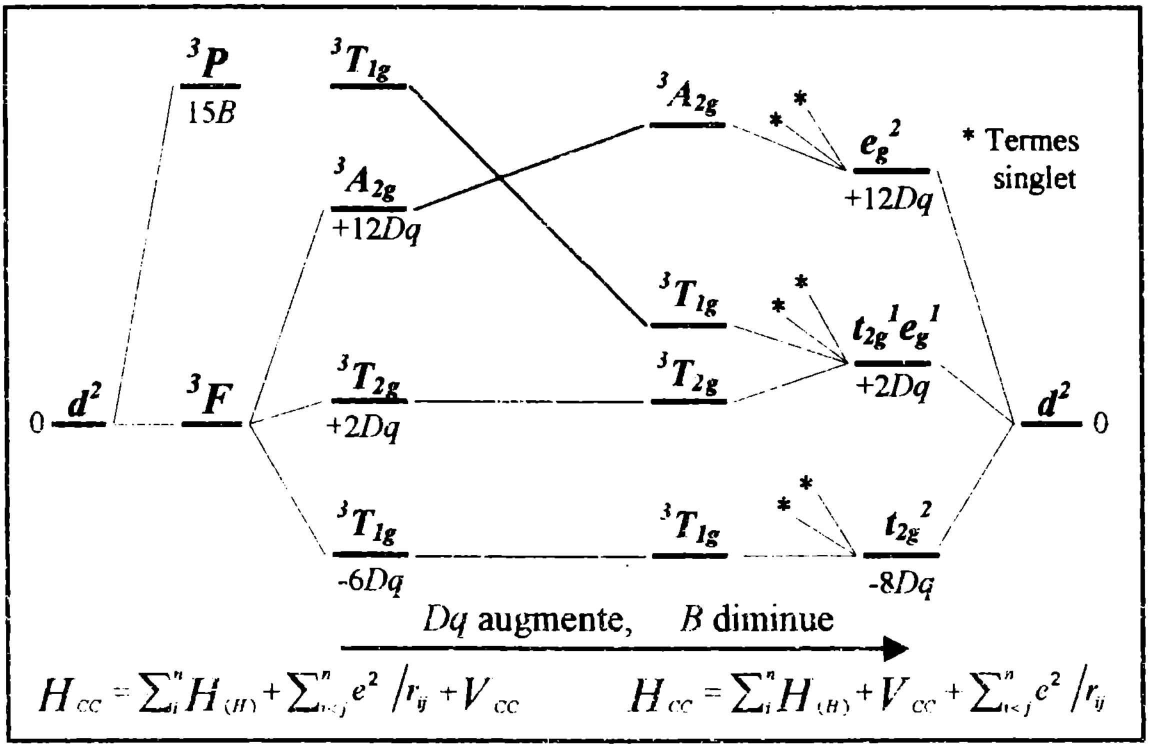

³P
15B
³T1g
³A2g
+12Dq
³A2g
³T1g
³T2g
+2Dq
³T1g
-6Dq
³T1g
³T2g
³T1g
e_g²
+12Dq
t2g¹ e_g¹
+2Dq
t2g²
-8Dq
* Termes singlet
0 d²
³F
d² 0
Dq augmente, B diminue
H_cc = Σ H(H) + Σ e²/r_ij + V_cc
H_cc = Σ H(H) + V_cc + Σ e²/r_ij

*Figure VI.8.* Corrélation partielle des diagrammes des *termes d'une* configuration $d^2$ dans les limites des approximations du champ faible et du champ fort.

◇ Dans *l'approximation du champ faible* (partie gauche du diagramme ci-dessus) on *commence* avec les *termes* (de multiplicité maximale) de *l'ion libre* $d^2(^3F,\ ^3P)$ générés comme effet des *interactions du type Coulomb* ($\sum_{i<j}^{n} e^2/r_{ij}$) en considérant *ensuite* le *potentiel du champ cristallin* ($V_{cc}$), dont l'effet sont les termes de champ cristallin $^3T_{1g}(^3F)$, $^3T_{2g}(^3F)$, $^3A_{2g}(^3F)$, $^3T_{1g}(^3P)$.

◇ *L'approximation du champ fort* (partie droite du diagramme) a, comme *point de départ*, la configuration $d^2$ de *champ fort*, en reconnaissant l'écartement des orbitales *d* comme *effet du champ cristallin*, générant l'état fondamental ($t_{2g}^2$) et les états excités ($t_{2g}^1e_g^1$, $e_g^2$) et *ensuite* on prit en compte l'effet des *répulsions interélectroniques* générant les *termes* $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ + $^3T_{1g}$, $^3A_{2g}$.

- Évidemment, dans tout complexe métallique, l'état réel est situé quelque part *entre* les deux situations limite (champ faible et champ fort). Entre ces limites, les énergies des termes varient au long de l'abscisse, en fonction des magnitudes relatives des contributions des opérateurs du Coulomb (***B***) et du champ cristallin (10***Dq***).

- Le diagramme VI.8 relève que, pour une configuration $d^2$, en symétrie octaédrique, on a les corréspondances suivantes:

| Terme du *champ faible* | Configuration du *champ fort* |
|---|---|
| $^3T_{1g}(^3F)$ | $t_{2g}^2$ |
| $^3T_{2g}(^3F)$ | $t_{2g}^1e_g^1$ |
| $^3A_{2g}(^3F)$ | $e_g^2$ |
| $^3T_{1g}(^3P)$ | $t_{2g}^1e_g^1$ |

- Le diagramme relève aussi des écartements énergétiques différents entre les termes du champ faible et les configurations électroniques du champ fort correspondantes; ainsi:

  ➢ les écartements énergétiques entre les trois configurations de champ fort, respectivement E($t_{2g}^1e_g^1$ ) – E($t_{2g}^2$); E($e_g^2$) – E($t_{2g}^1e_g$) sont, tous les deux, égales à 10*Dq*;

  ➢ les écartements énergétiques des termes générés, à la limite du champ faible, par le terme $^3F$ de l'ion libre ne sont pas les mêmes, étant 8*Dq* ($^3T_{2g}$ - $^3T_{1g}$) respectivement 10*Dq* ($^3A_{2g}$ - $^3T_{2g}$); autrement dit:

  ✓ entre les termes $^3A_{2g}$ - $^3T_{2g}$ l'écart énergétique reste constant (10*Dq*) tout au long du diagramme ;

  ✓ au fur et à mesure que l'intensité du champ augmente, l'écartement des termes $^3T_{2g}$ - $^3T_{1g}(F)$ *augmente* de 8*Dq* à 10*Dq*; cette variation est au dessus de celle due à la variation intrinsèque de *Dq*.

Pour un *champ faible*, cet effet peut être représenté comme ce suit:

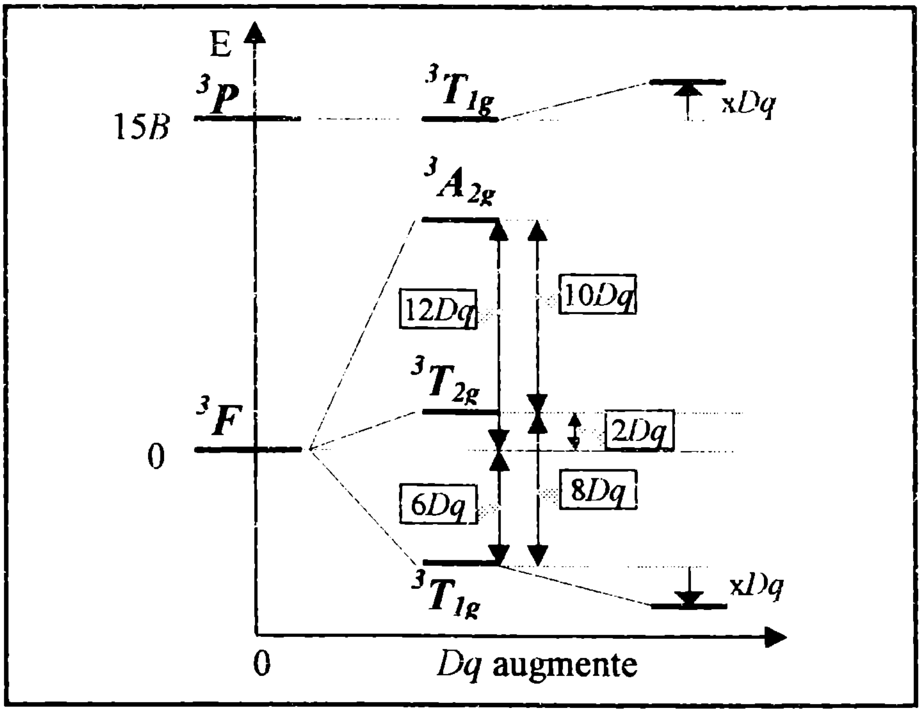


*Figure VI.9*. Relation écartement des termes – valeur *Dq* (oct).

➢ Dans l'extrémité gauche du diagramme VI.9 la séparation énergétique entre les termes $^3\boldsymbol{F}$ (terme fondamental) et $^3\boldsymbol{P}$ de *l'ion libre* est notée $15\boldsymbol{B}$, où $\boldsymbol{B}$ est la mesure paramétrique de la magnitude de l'interaction du type Coulomb; en effet, $\boldsymbol{B}$ est pour les répulsions interélectroniques ce que $\boldsymbol{Dq}$ est pour le champ cristallin; notons aussi que les coefficients 15, respectivement 10 sont justifiés par la nécessité de fractionner les paramètres $\boldsymbol{B}$, respectivement $\boldsymbol{Dq}$.

➢ L'intervention du *potentiel du champ cristallin*, $V_{CC}$, est représentée, dans les deux diagrammes précédents, *progessivement*, en accord avec la *règle barycentrique*, en tenant compte seulement des écartements des états énergétiques; on observe que:

- ✓ au fur et à mesure que l'intensité du champ cristallin augmente, les deux termes ayant les mêmes propriétés de symétrie, $^3T_{1g}(F)$ et $^3T_{1g}(P)$ seront de plus en plus écartés du point de vue énergétique; ce phénomène, nommé *interaction de configuration*, se manifestant *entre des fonctions d'onde de même symétrie*, a comme effet l'augmentation de l'énergie de la fonction d'onde dont l'énergie est la plus élevée et l'abaissement, dans la même mesure, de l'énergie de la fonction d'onde ayant l'énergie la plus basse;
- ✓ on sait que, dans les limites du champ fort, l'énergie du terme $^3T_{1g}(F)$ est avec $8Dq$ plus basse que celle du terme $^3T_{2g}$; par suite, les valeurs de $x$ dans le diagramme précédent rangent dans l'intervalle $0 - 2Dq$, étant, dans les complexes réels, une mesure des magnitudes relatives du champ cristallin et des répulsions interélectroniques;
- ✓ la variation de l'énergie des termes $^3A_{2g}$ et $^3T_{2g}$ avec l'intensification du champ cristallin est *linéaire*, par différence aux variations (*courbes*) des termes $^3T_{1g}(P)$ et $^3T_{1g}(F)$, voir figure VI.10:

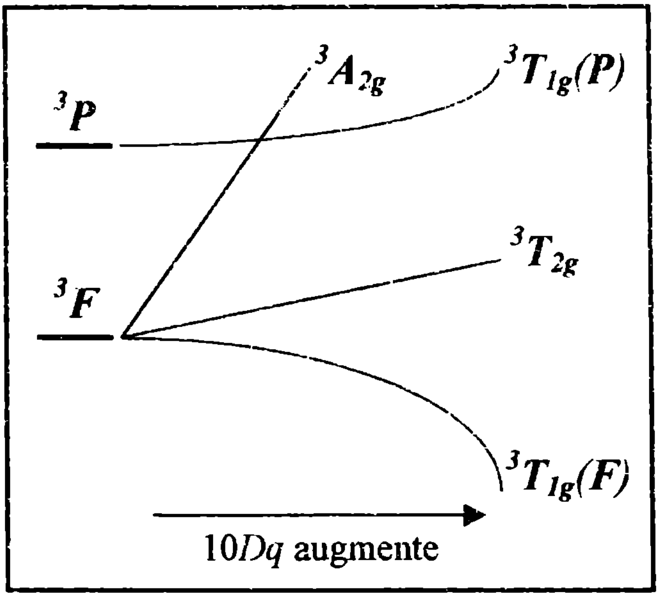


*Figure VI.10.* Allure de la variation de l'énergie des termes d'un ion $d^2$ avec l'intensité du champ octaédrique.

Soulignons que l'effet de l'interaction de configuration (entre les termes de même symétrie) est essentiellement en relation de proportionnalité inverse avec leur écart énergétique (des énergies voisines de ces termes ont comme effet leur "répulsion" très marquée).

- La variation de l'énergie des termes spectraux en fonction de la valeur du paramètre d'écart énergétique dans des champs octaédriques et tétraédriques est représentée à l'aide des ***diagrammes de Orgel***.

Notons que ce type de diagrammes sont construits en tenant compte de l'approximation du champ faible (la seule qui justifie une comparaison entre les géométries octaédrique et tétraédrique).

Une corrélation entre la configuration électronique du centre métallique et l'ordre énergétique des termes dans des champs cristallins octaédriques et tétraédriques est la suivante:

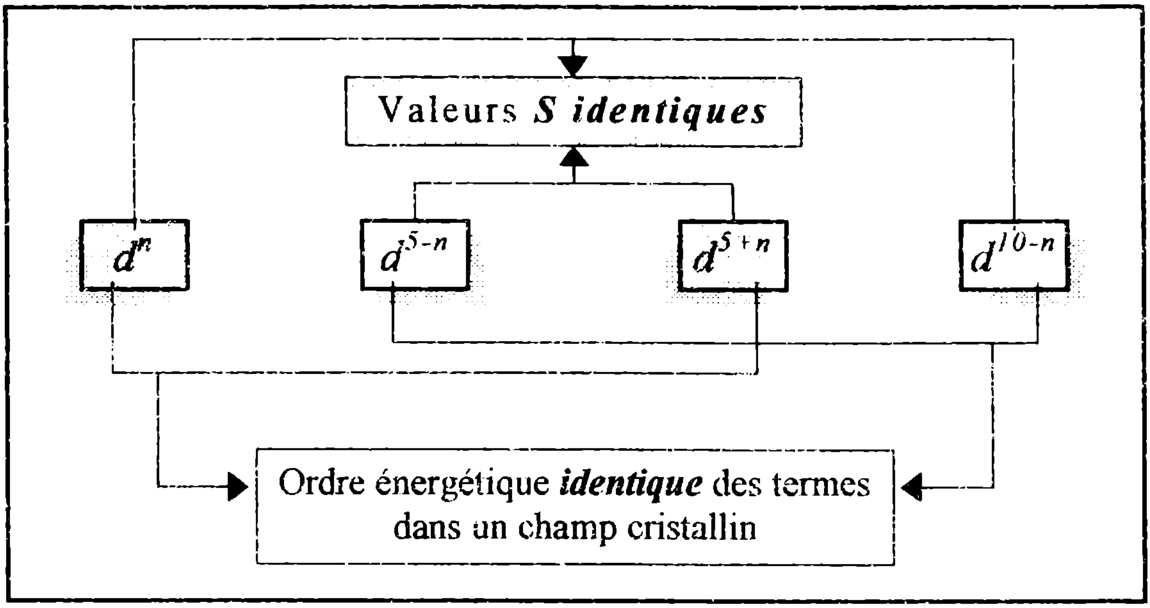

Valeurs ***S identiques***
$d^n$
$d^{5-n}$
$d^{5+n}$
$d^{10-n}$
Ordre énergétique ***identique*** des termes dans un champ cristallin

Figure VI.11. Similitudes entre les termes générés, dans un champ cristallin donné, par les configurations $d^n$ ayant la même valeur ***L*** du terme d'état fondamental de l'ion métallique libre.

Évidemment qu'on aura des *ordres énergétiques opposées* des temes générés dans un champ cristallin donné par les configurations $d^n$ ayant les mêmes valeurs ***L, S***.

Les arguments justifiant les relations présentées dans le diagramme VI.11 sont:

➢ Les répulsions mutuelles correspondant à (*10-n*) électrons et *n* électrons sont différentes.

➢ *En ignorant le spin*, la partie *orbitale* (spatiale) des termes fondamentaux des configurations: ($d^n$ - $d^{5+n}$) et ($d^{5-n}$ - $d^{10-n}$) sont du même type, parce que, en respectant la *restriction du terme fondamental* (multiplicité de spin maximale):

- ✓ la configuration $d^{5-n}$ implique la distribution de 5 “trous” dans une “demi-couche” formée par cinq orbitales *d*; le nombre et les types des arrangements de *n* électrons, respectivement de (5-*n*) “trous” dans cinq orbitales sont identiques;
- ✓ la configuration $d^{5+n}$ (spin maximal) peut être considérée une configuration $d^n$ + la couche “*d*” à demi remplie (un électron dans chaque orbitale).

En résulte que, en ignorant le spin, les termes fondamentaux des configurations $d^{5+n}$ et $d^n$, à l'état d'ion libre, sont identiques; en tenant compte de la relation déjà établie entre les configurations $d^n$ et $d^{10-n}$ (termes fondamentaux identiques) en résulte que $d^{5-n}$ et $d^n$ auront aussi le même terme d'état fondamental.

➢ Lorsque un centre métallique est entouré par des ligands associés à des *charges négatives ponctuelles* l'opérateur *Hamiltonien* sera donné par l'équation *VI.13*.

Observons que bien que deux “trous” se repoussent *mutuellement* exactement comme deux électrons, *dans un champ cristallin les électrons sont repoussés*, pendant *que les “trous” sont attirés*.

Autrement dit, les configurations pour lesquelles on a établi un comportement symétrique donnent des résultats:

- ✓ *identiques* pour *l'opérateur Coulomb de deux électrons*;
- ✓ inverses pour l'opérateur du champ cristallin d'un électron.

Par coséquence, *dans un champ cristallin donné*, l'odre énergétique des termes générés par les termes d'état fondamental des ion libres ayant les mêmes valeurs ***L***:

| ***L*** | $d^n$ | $d^{5-n}$ | $d^{5+n}$ | $d^{10-n}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2 (terme ***D***) | $d^1$ | $d^4$ | $d^6$ | $d^9$ |
| 3 (terme ***F***) | $d^2$ | $d^3$ | $d^7$ | $d^8$ |

sera:

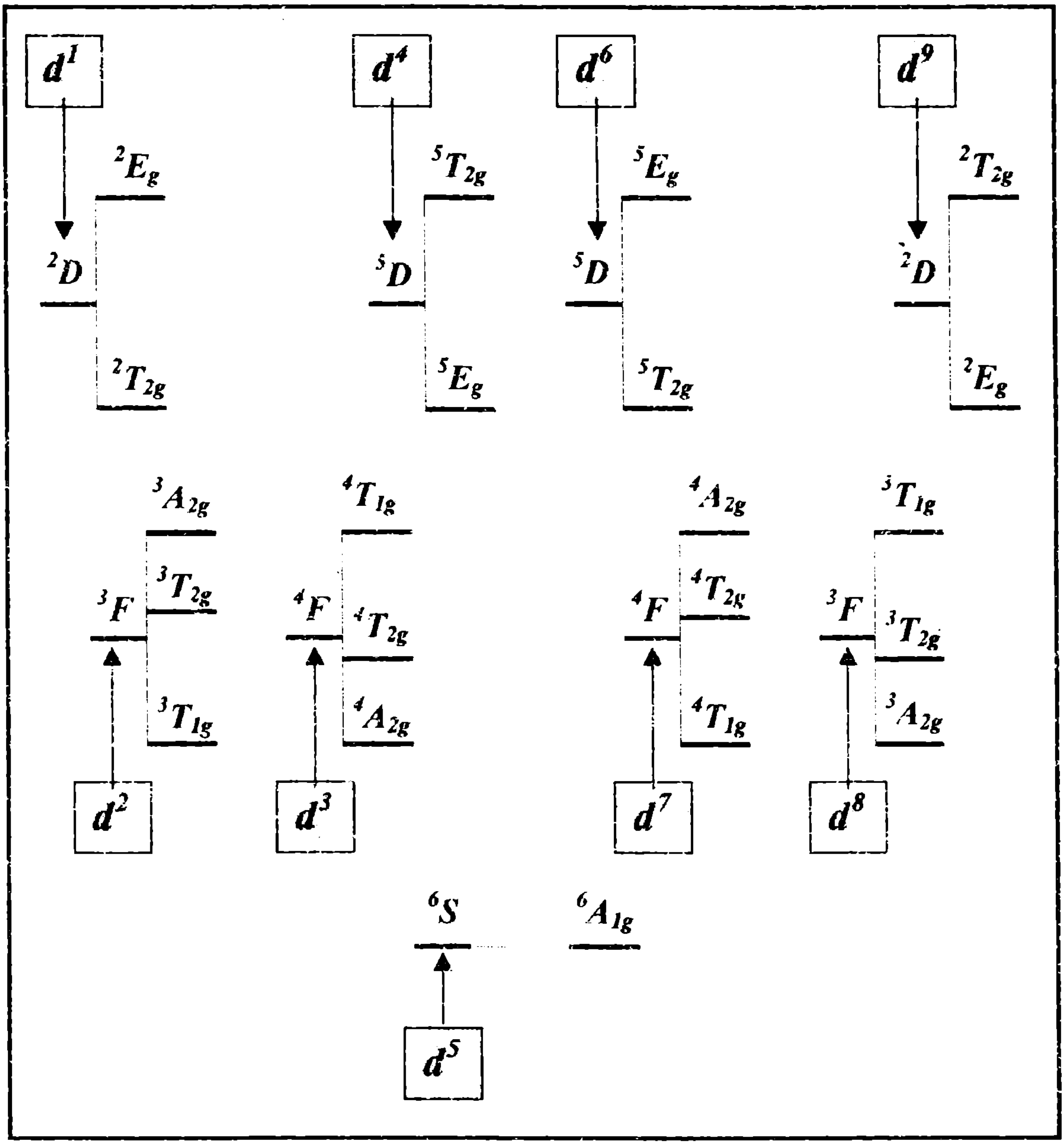
***Identique*** pour les temes générés par les ions libres:

- ✓ $^2D$ ($d^1$) – $^5D$ ($d^6$); $^5D$ ($d^4$) – $^2D$ ($d^9$);
- ✓ $^3F$ ($d^2$) – $^4F$ ($d^7$); $^4F$ ($d^3$) – $^3F$ ($d^8$).

***Inverse*** pour les termes générés par les ions libres:

- ✓ $^2D$ ($d^1$) – $^2D$ ($d^9$); $^5D$ ($d^4$) – $^5D$ ($d^6$);
- ✓ $^3F$ ($d^2$) – $^3F$ ($d^8$); $^4F$ ($d^3$) – $^4F$ ($d^7$).

Sur ces bases on peut construir le schéma suivant (figure VI.12):



d1
2Eg
2D
2T2g
d4
5T2g
5D
5Eg
d6
5Eg
5D
5T2g
d9
2T2g
2D
2Eg
3A2g
3T2g
3F
3T1g
d2
4T1g
4F
4T2g
4A2g
d3
4A2g
4T2g
4F
4T1g
d7
3T1g
3F
3T2g
3A2g
d8
6S
6A1g
d5

*Figure VI.12*. Séparation des termes fondamentaux des configurations $d^n$ dans un *champ octaédrique*.

En ce qui concerne la symétrie ***tétraédrique*** les diagrammes ci-dessus, pour une configuration $d^n$ donnée, sont *inversés* par rapport à la symétrie octaédrique.

- On a vu que sont *permises* les *transitions électroniques* entre des *termes ayant la même multiplicité de spin*. Rappelons (voir tableau VI.3) que:

✓ dans les cas des configurations $d^1$ et $d^9$ le terme d'état fondamental est, dans l'ion libre, terme unique ($^2\boldsymbol{D}$);

✓ les configurations $d^4$, $d^5$, et $d^6$ donnent un seul terme de l'ion libre avec la valeur maximale de la multiplicité de spin ($^5\boldsymbol{D}$ pour $d^4$, $d^6$ et $^6\boldsymbol{S}$ pour $d^5$);

✓ dans les cas des configurations $d^2$, $d^3$, $d^7$ et $d^8$, ayant des termes fondamentaux des ions libres du type $\boldsymbol{F}$, la multiplicité de spin maximale est présentée aussi par un terme du type $\boldsymbol{P}$. Rappelons que, dans les champs $O_h$ et $T_d$, les termes du type $\boldsymbol{P}$ ne sont pas scindés, ils devenant des termes $\boldsymbol{T_{1g}}$, respectivement $\boldsymbol{T_1}$.

- Par conséquence, dans *l'approximation du champ faible*, les *niveaux énergétiques accessibles pour la promotion des électrons* du terme fondamental seront:

✓ les termes énergétiquement supérieurs, issus par la séparation du terme fondamental de l'ion libre sous l'effet du champ;

✓ éventuellement, les termes générés par le terme de même multiplicité de l'ion libre.

♦ Considérons le cas des composés des métaux dont les termes fondamentaux de l'ion libre sont $\boldsymbol{D}$: ($^2\boldsymbol{D}$: configurations $d^1$ et $d^9$ respectivement $^5\boldsymbol{D}$: $d^4$ et $d^6$). Suivant l'*approximation du champ faible*, l'ordre énergétique des termes dans le champ cristallin sera:

| Champ octaédrique | | Champ tétraédrique | |
|---|---|---|---|
| $d^1$, $d^6$ | $d^4$, $d^9$, | $d^1$, $d^6$ | $d^4$, $d^9$ |
| $^2T_{2g}$ < $^2E_g$ | $^2E_g$< $^2T_{2g}$ | $^2E$ < $^2T_2$. | $^2T_2$ < $^2E$ |

Les énergies de ces termes (respectivement leur écart énergétique) sera sous l'influence de la force du champ cristallin.

Les tendances concernant les énergies des termes ci-dessus peuvent être résumées dans le *diagramme d'Orgel* (figure VI.13) qui justifie *l'unique transition optique, permise par la règle de selection du spin* dans le cas des composés ayant le terme fondamental $\boldsymbol{D}$ de l'ion métallique.

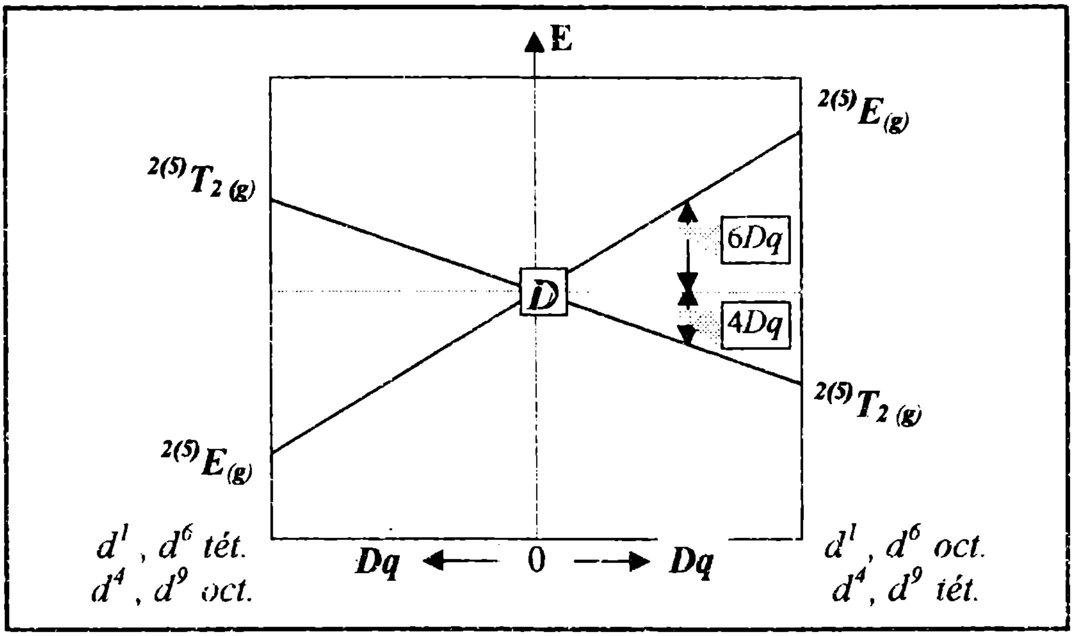

E
$^{2(5)}E_{(g)}$
$^{2(5)}T_{2\,(g)}$
$D$
$6Dq$
$4Dq$
$^{2(5)}T_{2\,(g)}$
$^{2(5)}E_{(g)}$
$d^1$, $d^6$ tét.
$d^4$, $d^9$ oct.
Dq ← 0 → Dq
$d^1$, $d^6$ oct.
$d^4$, $d^9$ tét.

*Figure VI.13*. Diagramme Orgel pour les configurations $d^1$. $d^6$, $d^4$, $d^9$

◆ En tenant compte de la relation entre les termes générés par les ions métalliques ayant le terme fondamental de l'ion libre de type ***F*** dans des champs octaédriques et tétraédriques on a le *diagramme Orgel* suivant (figure VI.14):

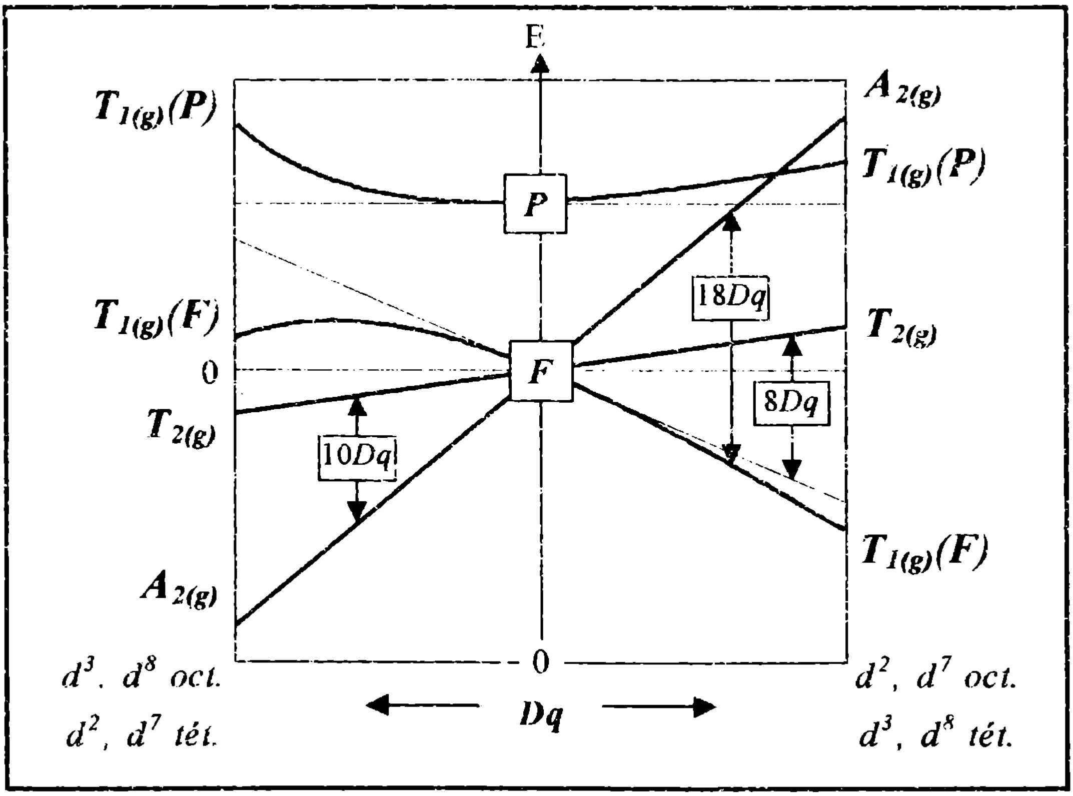

E
$A_{2(g)}$
$T_{1(g)}(P)$
$T_{1(g)}(P)$
$P$
$18Dq$
$T_{1(g)}(F)$
$T_{2(g)}$
$8Dq$
0
$F$
$T_{2(g)}$
$10Dq$
$T_{1(g)}(F)$
$A_{2(g)}$
0
$d^3$, $d^8$ oct.
$d^2$, $d^7$ tét.
Dq
$d^2$, $d^7$ oct.
$d^3$, $d^8$ tét.

*Figure VI.14*. Diagramme Orgel pour des configurations $d^2$, $d^3$, $d^7$, $d^8$.

Le diagramme VI.14 relève que les spectres électroniques des complexes tétraédriques et octaédriques des ions métalliques $d^2$, $d^3$, $d^7$, $d^8$ peuvent présenter *trois bandes* d'absorbtion dues aux transitions *"d - d"* permises par la règle de sélection de spin. Par exemple:

Dans le cas des complexes octaédriques des ions $d^2$, $d^7$ (état fondamental $^3T_{1g}$, respectivement $^4T_{1g}$) dans un *champ très faible* sont attendues les transitions:

- ✓ $T_{1g}(F) \rightarrow T_{2g}$ ($\nu_1$, $8Dq$);
- ✓ $T_{1g}(F) \rightarrow A_{2g}$ ($\nu_2$, $18Dq$);
- ✓ $T_{1g}(F) \rightarrow T_{1g}(P)$ ($\nu_3$, $6Dq + 15B$).

Dans des *champs plus forts*, $T_{1g}(F) \rightarrow T_{1g}(P)$ se produira à une énergie plus basse que $T_{1g}(F) \rightarrow A_{2g}$.

✧ Dans le spectre de $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ($V^{3+}$, $d^2$) sont observées seulement deux bandes, attribuées aux transitions: $^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ et $^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$; la troisième transition permise de spin, $^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$, impliquant l'excitation simultanée de deux électrons, se produit à des énergies plus élevées étant masquée par les bandes plus intenses, dues au transfert de charge.

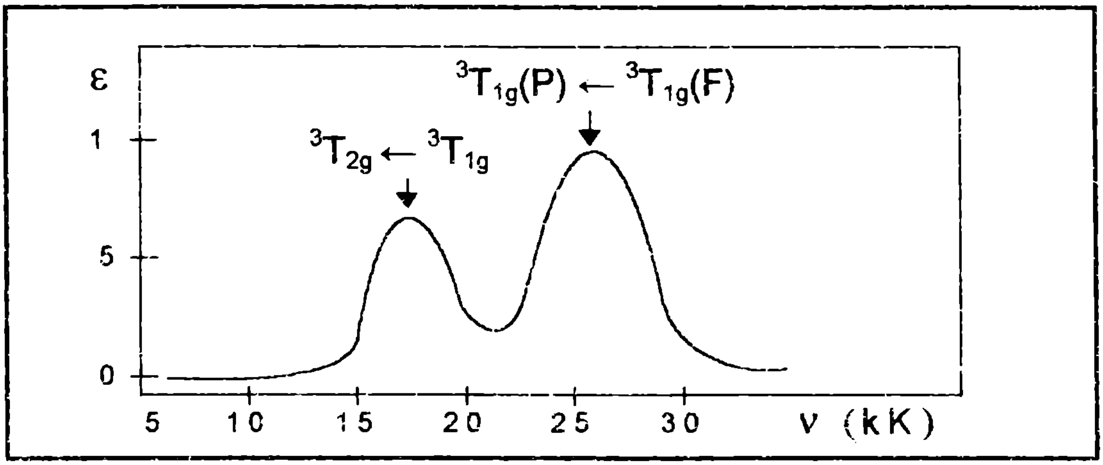


*Figure VI.15.* Spectre électronique de $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

✧ Le spectre des cristaux de $KCoF_3$, où $Co^{2+}$ ($d^7$) est entouré octaédriquement par $6F^-$, ($[CoF_6]^{4-}$) présente trois bandes, à 7,15; 15,2 et 19,2 kK, dont l'attribution probable, correspondante pour un un champ faible, selon le diagramme Orgel, est:

- ✓ $\nu_1$: $^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$
- ✓ $\nu_2$: $^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$
- ✓ $\nu_3$: $^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$

➢ La calculation de la valeur $10Dq$ à partir de $\nu_1$ ($8Dq$) est altérée par l'interaction de configuration entre les termes $T_{1g}$; la différence $\nu_2 - \nu_1$ est $10Dq$, les deux états excités n'étant pas impliqués dans l'interaction de configuration; cette différence conduit à:

$$10Dq = \nu_2 - \nu_1 = 15{,}2 - 7{,}2 = 8 \text{ ou } Dq = 0{,}8 \text{ kK}$$

➢ La courbure $c$ (déterminée par l'interaction de configuration) peut être calculée avec les relations:

$$\nu_1 = 8Dq + c; \;\; \nu_2 = 18Dq + c;$$

Dans les deux cas on obtient $c = 0{,}8$ kK.

➢ Le paramètre $B$ (paramètre *Rach*) peut être évalué à partir de $\nu_3$ mais, les valeurs de $B$ dans les complexes ($B'$) sont toujours plus basses que dans les ions libres, la différence étant proportionnelle avec le degré de covalence des liaisons M-L ($B' \approx 0{,}7B - 0{,}9B$); empiriquement:

$$\nu_3 = 15\,B' + 6Dq + 2c,$$

ce qui donne $B' = 0{,}08$ kK ($B = 0{,}97$ dans l'ion $Co^{2+}$ libre).

Très fréquemment, la deuxième bande ($^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ ($F$)) des complexes octaédriques du Co(II) est très faible (voir figure VI.16), elle apparaissant souvent tel un "épaule" de la bande $^4T_{1g}$ ($P$)$\leftarrow {}^4T_{1g}$ ($F$); la raison est que, dans les limites du champ fort, la transition ($^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ ($F$)) est corrélée avec la promotion de *deux électrons* ($t_{2g}^3e_g^4 \leftarrow t_{2g}^5\,e_g^2$).

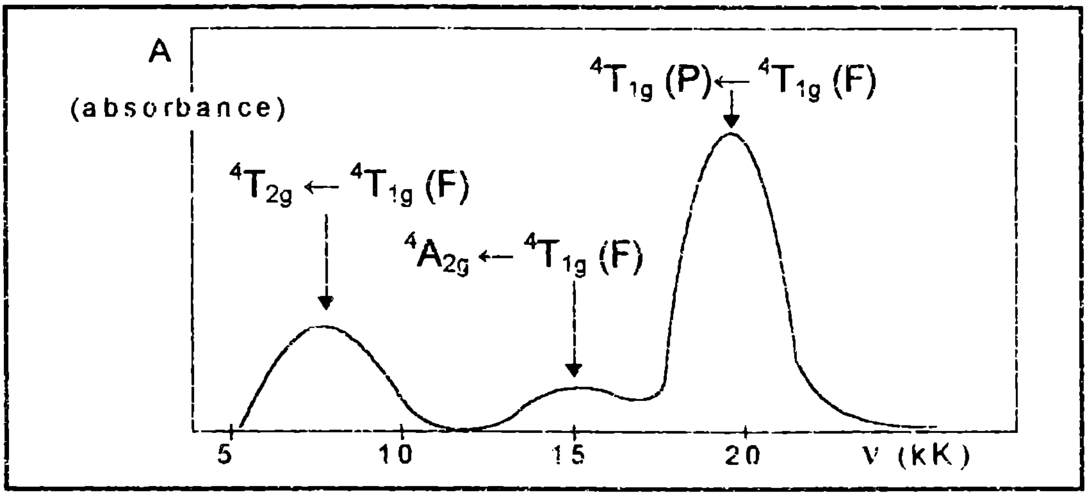


*Figure VI.16.* Spectre électronique d'un complexe octaédrique de Co(II).

◇ Les trois bandes théoriquement attendues ont été observées dans la plus grande partie des complexes octaédriques de $Ni^{2+}$ ($d^8$). Un exemple, respectivement le spectre électronique de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (terme fondamental $^3A_{2g}$), responsable pour la couleur verte des sels hydratés de Ni(II), est présenté dans la figure VI.17:

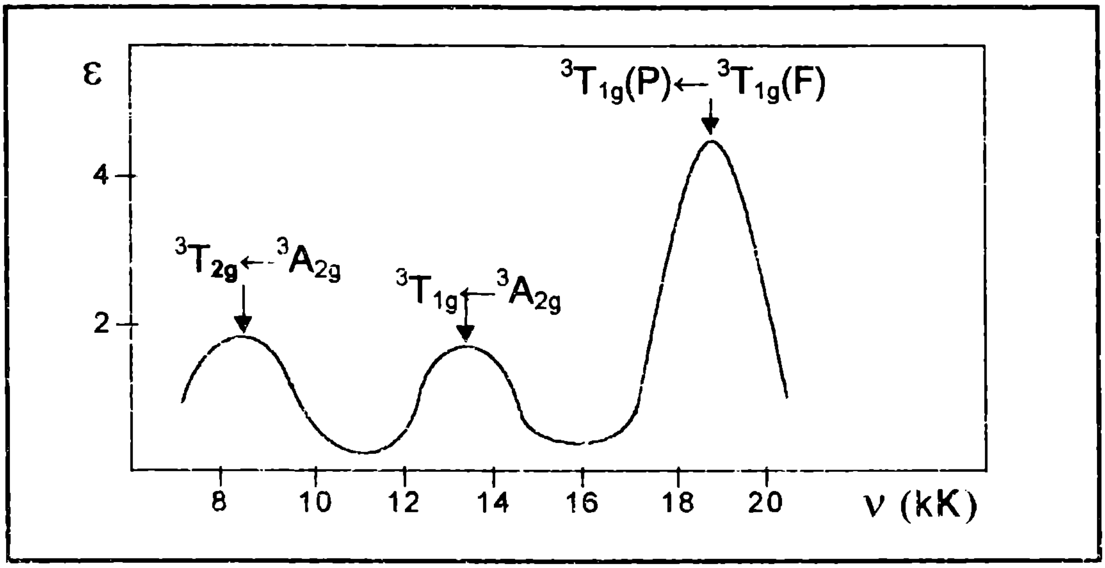


*Figure VI.17*. Spectre électronique de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

- Un cas particulier est représenté par les composés des ions $d^5$, dont le terme fondamental de l'ion libre est $^6S$.

Rappelons que les termes *S* ne sont pas scindés dans les champs cristallins, ils correspondant à la représentation irréductible totalement symétrique ($A_{1g}$ en symétrie octaédrique, respectivement $A_1$ en champ tétraédrique). De plus, la configuration $d^5$ est son propre équivalent du point de vue de la correspondence électrons – "trous" et les états excités ont des multiplicités de spin différentes.

Par conséquence, toutes les transitions seront *interdites de spin*, ce qui justifie la couleur extrêmemnt faible des composés du Mn(II), par exemple.

Certains composés sont, pourtant, faiblement colorés (en absence des transitions ayant une autre nature) ce qui est justifié par le fait que la règle de sélection de spin, $\Delta S = 0$, peut être relâchée par *couplage spin – orbite*, lorsque les nombres quantiques *S* et *L* sont remplacés par le nombre quantique interne *J*; la tendance attendue est, par suite, une augmentation de l'intensité des transitions interdites de spin avec l'augmentation de la *constante de couplage spin-orbite* ($d^1 < d^2 < \ldots < d^9$).

Lorsque des telles transitions interdites de spin sont pourtant observées, leur intensité est très faibles (0,01 –0,001 de l'intensité des transitions permises de spin).

Dans le cas du $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, pour l'ion libre Mn(II), $d^5$, à côté du terme $^6S$, existent aussi des termes avec la valeur *4* de la multiplicité de spin, $^4P$, $^4D$, $^4F$, et $^4G$. Les bandes, très faibles (l'ordre de $\varepsilon$ est 0,01) observées dans le spectre électronique sont dues aux transitions interdites de spin:

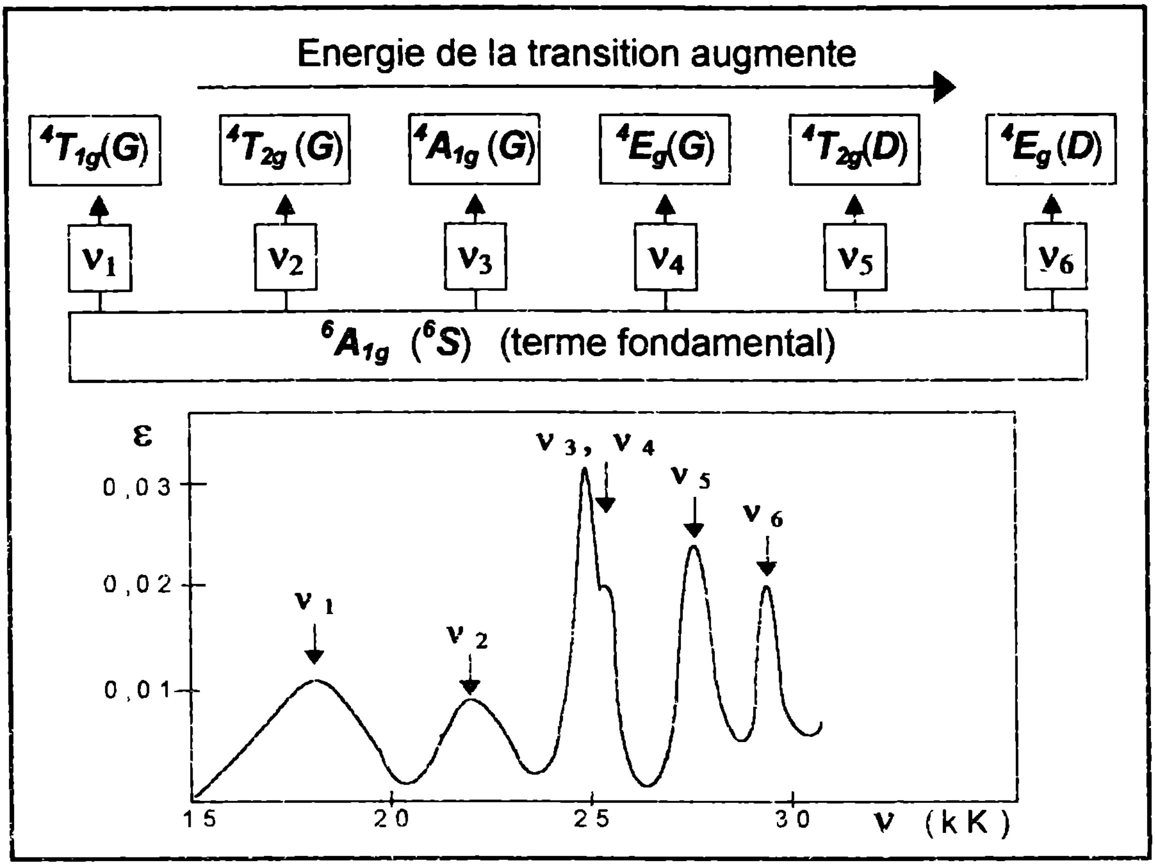


*Figure VI.18.* Transitions *d-d* interdites de spin dans $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Spectre électronique.

- Généralement, pour un *cation métallique donné*, les différences entre les specres électroniques des composés *octaédriques* et *tétraédriques* concernent, à côté du type de terme fondamental et de l'ordre énergétique des termes, certaines *particularités des bandes*; ainsi:
  - pour les composés *tétraédriques* les bandes sont beaucoup *plus intenses* (l'ordre de grandeur du coefficient d'extinction $\varepsilon$ est d'environ $10^2$ plus grand que dans les complexes octaédriques); la justification est l'absence des restrictions imposées par la règle de sélection Laporte, en raison de l'absence du centre de symétrie dans le groupe tétraédrique;
  - dans le cas des complexes *tétraédriques* les bandes sont situées à des *valeurs plus basses des fréquences* appartenant au domaine visible (en raison de la différence des magnitudes des paramètres d'écart énergétique, $\Delta_{\text{tét.}} \approx 4/9\ \Delta_{\text{oct.}}$).

*En conclusion*, dans les spectres électroniques de la majorité des composés de coordination des métaux de transition est signalé un nombre réduit de bandes d'absorbtion dues aux *transitions "d- d"*:

- dans les composés octaédriques et tétraédiques des ions $d^1$, $d^4$, $d^6$ et $d^9$, *une seule* soit-dite "transition permise de spin" est possible;
- pour les configurations $d^2$, $d^3$, $d^7$ et $d^8$, dans les mêmes environements, le nombre des telles transitions est égal à *3*;
- *aucune* transition permise de spin n'est possible dans le cas des composés des métaux $d^5$.

*En résumant*, le nombre, la position et l'intensité des bandes dues aux transitions *"d – d"* dépendent des facteurs suivans:

- caractéristiques de ion métallique (nombre électrons *d*, série de transition, degré d'oxydation);
- nature chimique des ligands (atome donneur et taille);
- stéréochimie du complexe.

Une image des rélations d'interdépendence entre les facteurs ci-dessus et les caractéristiques des bandes correspondant aux transitions *d-d* est présentée, schématiquement, dans la figure VI.19:

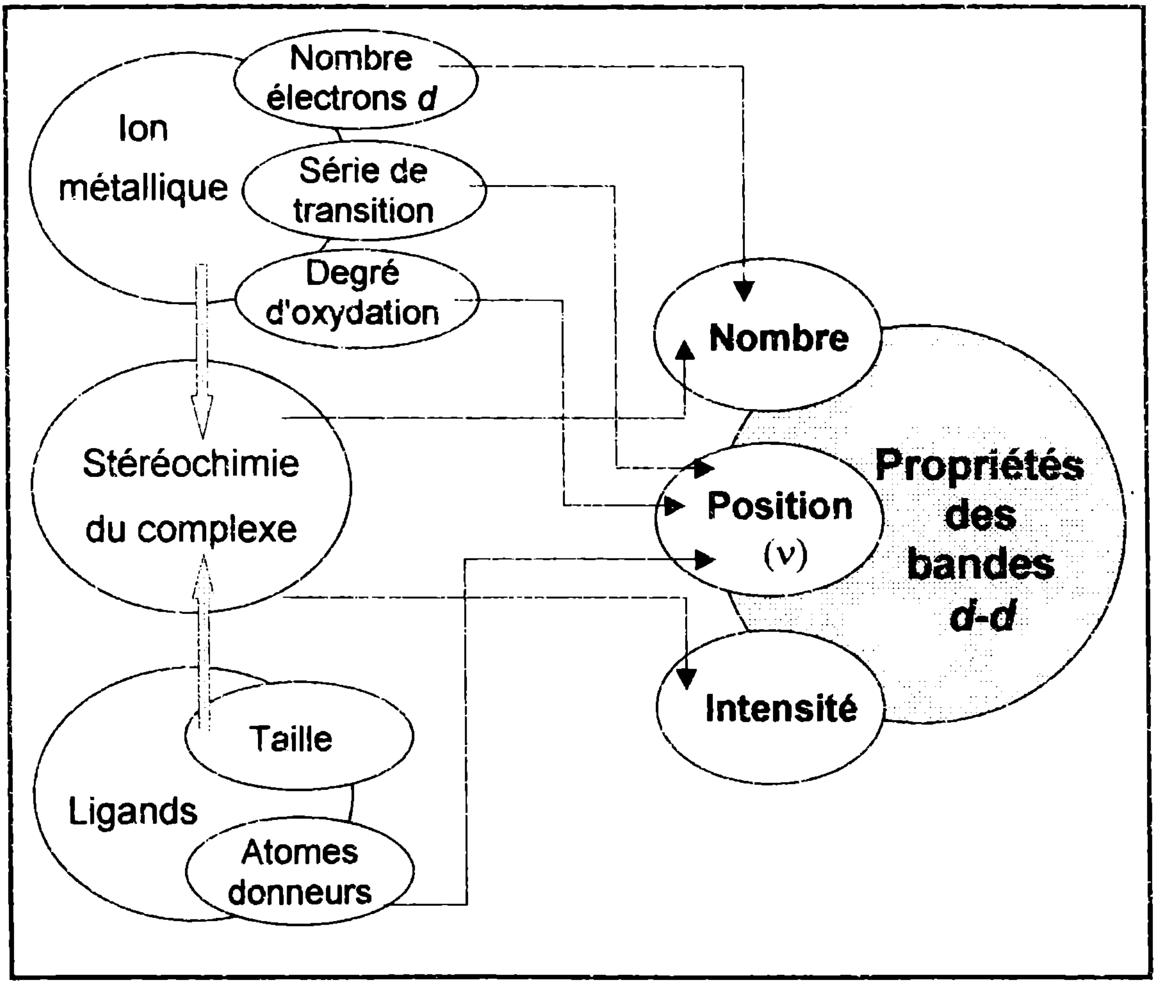

Nombre électrons d
Ion métallique
Série de transition
Degré d'oxydation
Stéréochimie du complexe
Taille
Ligands
Atomes donneurs
Nombre
Position (ν)
Intensité
Propriétés des bandes d-d

*Figure VI.19.* Facteurs décidant certaines propriétés des bandes correspondantes aux transitions *d-d.*

Évidemment que le schéma ci-dessus ne réussit pas d'épuiser touts les facteurs qui décident les caractéristiques des bandes générées par les transitions *d-d*; il en surprit pourtant certains des plus importants, mis en évidence par les exemples suivants:

- $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ($d^7$), $[Co(H_2O)_6]^{3+}$($d^6$), $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ($d^8$), présentent des spectres électroniques très différentes;
- $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ sont, tous les deux, des composés octaédriques $d^5$-haut spin, par suite, le nombre et l'allure des bandes sont similaires; pourtant, la charge plus élevée du $Fe^{3+}$ aura comme conséquence l'augmentation de la valeur Δ du complexe correspondant, respectivement des positions des bandes déplacées vers des valeurs plus élevées des nombres d'onde que dans le cas de $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$;
- des spectres des composés du même cation $Co^{II}$, $d^7$, par exemple $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, *octaédrique* et $[CoCl_4]^{2-}$, *tétraédrique*, ayant le même nombre de bandes d'absorbtion, présentent pourtant des différences importantes:
  - ✓ positions différente des bandes (par suite, couleurs différentes: $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, rose-pâle et, respectivement $[CoCl_4]^{2-}$, bleu intense);
  - ✓ les bandes sont plus intenses dans le cas du $[CoCl_4]^{2-}$, *tétraédrique* (transitions Laporte-permises);
- $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ est bleu-violet pendant que $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ est vert.

Des informations quantitatives concernant l'influence des centres métalliques et des ligands sur les spectres électroniques des composés complexes sont présentées comparativement dans le tableau VI.8:

*Tableau VI.8*. Informations données par les spectres électroniques de certains composés octaédriques.

| Composé | Transition ($cm^{-1}$) | | | 10*Dq* |
|---|---|---|---|---|
| | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | |
| $[CrF_6]^{3-}$ | 16.050 | 23.260 | 30.460 | 16.050 |
| $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ | 17.400 | 24.600 | 37.800 | 17.400 |
| $[Cr(urée)_6]^{3+}$ | 16.100 | 22.600 | 34.400 | 16.200 |
| $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ | 8.500 | 13.800 | 25.300 | 8.500 |
| $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ | 10.750 | 17.500 | 28.200 | 10.750 |
| $[Ni(en)_3]^{2+}$ | 11.200 | 18.350 | 29.000 | 11.200 |

L'analyse systématique des spectres électroniques des complexes a relevé la relation entre la *position* des bandes d'absorbtion dues aux *transitions "d-d"* (respectivement *l'énergie* de ces *transitions*, respectivement *l'énergie des termes* spectraux) et la nature des ligands (voir figure VI.20).

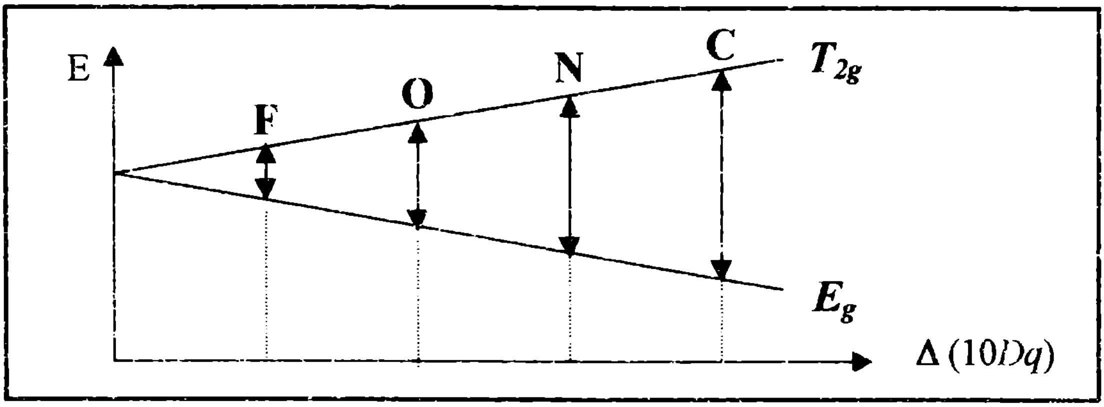


Figure VI.20. Relation entre l'énergie des termes spectraux dans des complexes octaédriques d'un ion métallique donné $d^1$ et la nature d'atomes ligands.

C'est sur la base de ce type d'informations expérimentales que la *série spectrochimique des ligands* a été construite; rappelons que dans une telle série les ligands sont ordonnés selon la magnitude de *Dq*:

*Dq* augmente $\longrightarrow$

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < F^- < O^{2-} \approx OH^- \approx H_2O <$
$< NCS^- < NH_3 < en < NO_2^- < phen < CN^- < PR_3 < CO$

C'est une *série spectrochimique* parce que l'ordre des ligands a été établi à partir des *spectres électroniques* des complexes correspondants.

Observons la nécessité de construire *deux catégories de séries spectrochimiques* pour les ions métalliques $d^4$, $d^5$, $d^6$ et $d^7$, pour lesquels la multiplicité du terme fondamental dans *des champs de ligands forts / faibles* est *différente*.

On peut établir aussi une *série spectrochimique des centres métalliques* indépendamment des ligands.

Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(III) <Cr(III) < Co(III) < Ru(III) <
Mo(III) < Rh(III) < Pd(II) < Ir(III) < Pt(IV)

$\longrightarrow$ *Dq* augmente

Une relation approximative multiplicative entre les fonctions du métal et des ligands décidant la magnitude du paramètre $\Delta\,(10Dq)$ dans tout complexe est *(VI.14)*, le tableau VI.9 contenant quelques valeurs typiques des fonctions $f$ et $g$ correspodantes à la relation $Dq \sim f$ (centre métallique) · $g$ (ligands).

$$\boxed{Dq \sim f(\text{centre métallique}) \cdot g\,(\text{ligands})} \tag{VI.14}$$

*Tableau VI.9.* Quelques valeurs typiques des fonctions $f$ et $g$.

| Ion métallique | $g$ | Ligand | $f$ |
|---|---|---|---|
| Co(II) | 9,3 | $6Br^-$ | 0,76 |
| Co(III) | 19,0 | $6Cl^-$ | 0,8 |
| Cr(III) | 17,0 | $6CN^-$ | 1,7 |
| Fe(III) | 14,0 | 3en | 1,28 |
| Mn(II) | 8,5 | $6F^-$ | 0,9 |
| Ni(II) | 8,9 | $6H_2O$ | 1,0 |
| V(II) | 12,3 | $6NH_3$ | 1,25 |

### ❒ Transitions de transfert de charge

Ces transitions correspondent au transfert électronique entre le centre métallique d'un composé de coordination et les ligands, étant donc du type **M→L**, respectivement **M←L**:

- Les transitions **M→L** se produisent entre des *orbitales complètement ou partiellement occupées de l'ion métallique* (par exemple $t_{2g}$ dans des complexes octaédriques) et des *orbitales vacantes des ligands* (par exemple $\pi^*$ dans le cas des ligands pyridine, bipyridyle, 1,10-phénantroline, $CN^-$, CO et NO).
- Les transitions **M←L** ont lieu entre des *orbitales occupées des ligands* (par exemple $\pi$) et des *obitales vacantes localisées sur l'ion métallique*.

Une comparaison entre les bandes correspondantes aux transitions de transfert de charge et celles générées par les transitions *d-d* relève des différences importantes:

- les *bandes* correspondantes aux transitions de transfert de charge apparaissent, dans les spectres électroniques des combinaisons de coordination, à des énergies plus élevées que celles dues au champ des ligands (dans le domaine UV ou à la fronitière UV – VIS);
- elles sont beaucoup plus intenses (sauf pour l'enregistrement de $\log \varepsilon = f(\nu)$, en dépassant la scale des transitions *"d – d"*).

Observons que :

➤ Ces transitions ne sont pas interdites ni par la régle de sélection Laporte (étant, en principe, du type d→p, respectivement p→d, $\Delta l \neq 0$) ni par la règle de sélection de spin, ce qui justifie l'intensité des bandes correspondantes.

➤ Les bandes de transfert de charge apparaissant dans le domaine visible, plus intenses, *recouvrent* parfois les bandes dues aux *transitions "d-d"*.

➤ L'énergie de ces transitions (par suite, la position des bandes correspondantes) dépend de *l'aptitude du métal de se laisser oxydé et de la celle du ligand de se laisser réduit* (**M→L**) ou à *l'inverse* (**M←L**); par conséquence les bandes correspondantes s'appellent aussi des *bandes rédox*.

➤ Pour un ion métallique donné on peut donc observer une relation entre *l'électronégativité de l'atome ligand* et la *position* des bandes de transfert de charge.

Voyons, dans ce qui suit, quelques exemples illustrant ces aspects:

- Les complexes $[Fe^{III}(NCS)_6]^{3-}$ et $[Fe^{II}(2,2'\text{-dipy})_3]^{2+}$ ont une couleur rouge intense; la couleur de ces ions complexes est due aux *transitions de transfert de charage*, avec la différence que le sens du transfert est:
  - ✓ $Fe^{3+} \leftarrow L$ dans le cas de $[Fe(NCS)_6]^{3-}$, étant donné le caractère oxydant du $Fe^{III}$;
  - ✓ $Fe^{2+} \rightarrow L$ dans le cas de $[Fe(2,2'\text{-dipy})_3]^{2+}$, où $Fe^{II}$ a un caractère réducteur, respectivement il peut s'oxyder relativement facilement.
- Dans la figure VI.21 sont présentés les spectres électroniques des complexes $Co^{3+}$ ($d^6$), $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ où $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$.

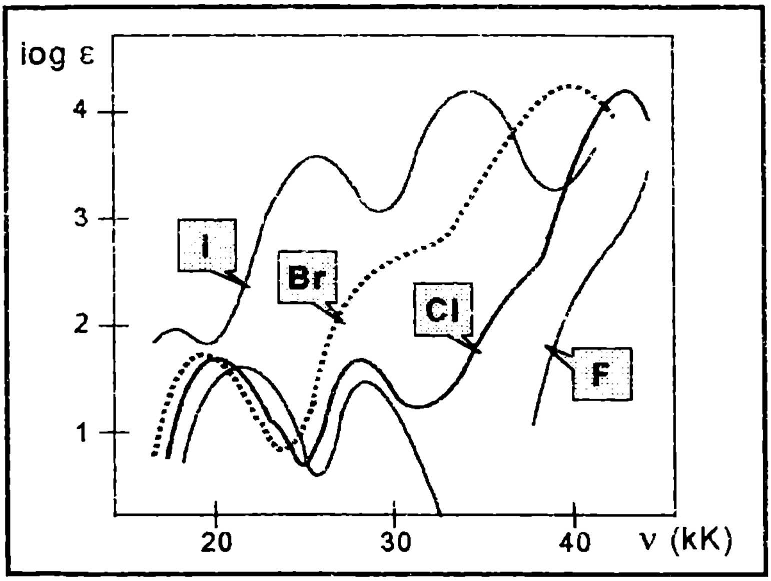


*Figure VI.21.*

Spectres électroniques des anions complexes $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ ($X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$).

- ➢ Les bandes correspondantes aux transitions *"d - d"* sont faiblement *déplacées vers des valeurs plus basses de l'énergie* au fur et à mesure que le *champ* des ligands halogénure devient *plus faible* (la contribution des ligands **$X^-$** à la force du champ étant **$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$**).
- ➢ En ce qui concerne la première bande on observe:
  - ✓ une scindation faible dans le cas de $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$, parce que la force du champ de $F^-$ est assez proche de celle de $NH_3$;
  - ✓ les bandes correspondantes dans le cas des complexes $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ et $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ présentent "un épaule", comme conséquence de la différence significative de force du champ au long de l'unique direction N – Co – X.
- ➢ Le déplacement (en fonction de la nature de l'anion halogénure) des bandes de transfert de charge (les bandes plus intenses situées aux valeurs élevées de l'énergie) est beaucoup plus marqué que celui des bandes *"d - d"*.
  - ✓ le déplacement vers les valeurs plus faibles de l'énergie suit l'ordre de l'aptitude des anions halogénure de se laisser oxydés (**$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$**), respectivement l'ordre décroissant de l'électronégativité des halogènes;
  - ✓ pour les composés ayant $X^- = Cl^-$, $Br^-$ la bande de transfert de charge recouvre partiellement la deuxième bande *"d - d"* (qui, dans ces deux cas, se présente comme un "épaule" de cette bande de transfert de charge) elle étant plus distincte dans le cas du composé avec $I^-$.

- Le plus fréquemment le transfert de charge n'a pas comme résultat un processus d'oxydo-réduction irréversible; toutefois, dans la série des halogénocomplexes $[CuX_4]^{2-}$, $X = Cl^-, Br^-, I^-$, où, en suivant la tendance générale, la bande due au transfert de charge $X^- \rightarrow Cu^{II}$ apparaît à des valeurs de plus en plus basses de l'énergie, le transfert électronique devient irréversible dans le cas du complexe $[CuI_4]^{2-}$, ce qui a comme résultat l'obtention de $Cu^{I}I$, par la réduction $Cu^{II} + 1e^- \rightarrow Cu^{I}$. Un processus similaire peut justifier l'inexistence de $FeI_3$ ($FeI_3 \rightarrow FeI_2 + ½ I_2$).

- La couleur intense des oxoanions $MnO_4^-$ (violet), $MnO_4^{2-}$ (vert) $CrO_4^{2-}$ (jaune) est due au transfert de charge $O \rightarrow M$, en observant que les métaux en question se trouvent dans des degrés d'oxydation élevés. Par opposition, d'autres oxoanions des métaux de type *d* dans des degrés d'oxydation élevés sont incolores (par exemple $WO_4^{2-}$).

L'analyse comparative des couleurs et des énergies des transitions de transfer de charge dans deux séries d'oxoanions conduit aux suivantes corrélations possibles:

- ➢ La relation observée entre les oxoanions de certains métaux appartenant à la *même série de transition*, dans leurs degrés d'oxydation maximaux, par exemple dans la *série 3d*: $V^{V}$, $Cr^{VI}$, $Mn^{VII}$ est présentée dans le tableau VI.10:

Tableau VI.10. Couleurs des anions $VO_4^{3-}$, $CrO_4^{2-}$ , $MnO_4^-$.

| Oxoanions | $VO_4^{3-}$ | $CrO_4^{2-}$ | $MnO_4^-$ |
|---|---|---|---|
| Couleur | incolore | jaune | violet |
| $\nu_{max}$ (kK) | 36,9 | 26,8 | 18,6 |

L'intensification de la couleur, respectivement la diminution des valeurs $\nu_{max}$ correspondantes aux transitions de transfert de charge (**M←O**) en parcourant cette série de gauche à droite, peuvent être justifées par *l'augmentation du degré d'oxydation du centre métallique*, respectivement de sa charge formelle, ce qui le rend *de plus en plus réductible*.

- ➢ Dans le sixième *groupe* (groupe du chrome), les couleurs des oxoanions (correspondant toujours aux degrés d'oxydations maximaux des métaux) suivent les variations suivantes:

Tableau VI.11. Couleurs des anions $CrO_4^{2-}$, $MoO_4^{2-}$, $WO_4^-$.

| Oxoanions | $CrO_4^{2-}$ | $MoO_4^{2-}$ | $WO_4^-$ |
|---|---|---|---|
| Couleur | jaune | incolore | incolore |
| $\nu_{max}$ (kK) | 26,8 | 43,2 | 50,3 |

Dans cette catégorie d'oxoanions les métaux ont, tous, le degré d'oxydation +VI, qui est le degré d'oxydation maximal du groupe; rappelons que dans les groupes des métaux du type *d* la *stabilité du degré d'oxydation maximal* suit l'ordre croissant *3d* < *4d* < *5d*, ce qui signifie que dans ce cas l'aptitude des centres métalliques de se laisser *réduits* suit la succession $Cr^{VI} > Mo^{VI} > W^{VI}$.

- La source de la couleur de nombreux composés dits "simples" des métaux (tels que sulfures, sélénures, tellurures et halogénures) est toujours le transfert de charge.

- ➢ Ainsi, bien que les oxydes des cations "incolores" sont usuellement blancs, les sulfures correspondants ont une couleur intense lorsque le pouvoir polarisant du cation est significatif. Avec un nombre réduit d'exceptions (par exemple ZnS) les seuls sulfures métalliques blancs sont ceux des métaux du bloc *s*; la couleur est due au transfert $S^{II-}$→$M^{n+}$.

- Dans une série d'halogénures des ions tels que $Ag^+$, $Hg^{2+}$ et $Pb^{2+}$ les fluorures et les chlorures sont incolores, les bromures sont faiblement colorés ou incolores et les iodures sont colorés.
  Par exemple, $PbI_2$ est jaune à l'état solide (transfert de charge $I^- \rightarrow Pb^{2+}$) et incolore en solution aqueuse (où on n'a plus le contact direct $Pb^{2+}/I^-$ et, par suite, la possibilité du transfert de charge est suprimée).

### ☐ Transitions du ligand

Des bandes dues à ces transitions peuvent apparaître dans le domaine des énergies élevées des spectres électroniques des composés de coordination.

Ces transitions électroniques peuvent se produire entre des *orbitales moléculaires du ligand*, π liantes et anti-liantes ($\pi \rightarrow \pi^*$) ou, respectivement, non-liantes et anti-liantes ($n \rightarrow \pi^*$).

Ces transitions se produisent dans le ligand libre, non-coordiné, autant que lorsque les molécules de ligand sont attachées au centre métallique. Les positions des bandes dans le cas du ligand coordiné peuvent être plus ou moins déplacées (vers des énergies plus élevées ou, respectivement, plus basses); ce déplacement des positions des bandes est la conséquence de l'interaction avec l'ion métallique et indique une modification, par coordination, de la structure électronique du ligand.

### ☐ Transitions d'intervalence

Ces transitions apparaissent dans les combinaisons complexes polynucléaires, c'est-à-dire des combinaisons contenant plusieurs centres métalliques. La nature chimique de ces centres métalliques peut être identique ou différente.

- Dans le cas d'une nature identique, les transition d'intervalence apparaissent seulement lorsque les *degrés d'oxydation* des centres métalliques sont *différents* ( $\mathbf{M^{II} \rightarrow M^{III}}$, $\mathbf{M^{II} \rightarrow M^{IV}}$ ou $\mathbf{M^{III} \rightarrow M^{IV}}$).

L'exemple classique d'un tel composé est le *bleu de Berlin*, ayant une forme peu soluble en eau, $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$, et une forme soluble, $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$, dont la couleur bleue intense est la conséquence du transfert d'intervalence $\mathbf{Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}}$.

Observons l'équivalence de la forme peu soluble du bleu de Berlin avec un composé qui a été denommé le *bleu de Turnbull*, $Fe^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$.

Les deux manières de formulation d'un même composé mettent en évidence les unités structurales formant le composé polynucléaire, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, respectivement $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$; les ligands *ambidentates* $CN^-$ sont des *agents de pontage* entre les deux cations de fer différemment chargés.

Soulignons que les deux unités structurales octaédriques ont des couleurs différentes de la couleur bleu intense: ($[Fe^{II}(NC)_6]^{4-}$ - orange et $Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ - jaune-verdâtre).

Le spectre électronique du composé $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ (enregistré en dispersion, en solution colloïdale aqueuse) et les transitions générant les bandes sont présentées dans la figure VI.22:

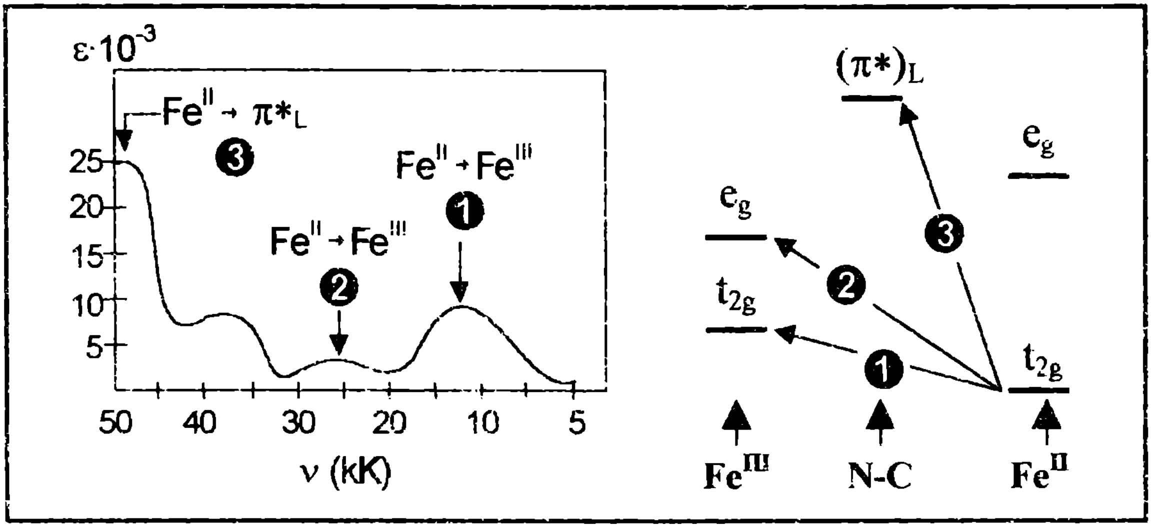


*Figure VI.22.* Spectre électronique de $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ et transitions correspondantes.

Dans la figure VI.22 les bandes ❶ et ❷ correspondent *aux transitions d'intervalence* $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ et la bande ❸ est générée par le *transfert de charge* $\mathbf{Fe^{II}} \rightarrow CN^-$; la couleur bleue du composé est due à la transition ❶, respectivement $Fe^{III} - N - C - Fe^{II} \rightarrow Fe^{II} - N - C - Fe^{III}$.

- Ce type de transitions d'intervalence ont été observées aussi dans les spectres électroniques des composés polynucléaires ayant des *centres métalliques différents*, par exemple $Fe_3[Cr(CN)_6]·xH_2O$ et, reaspectivement, $Fe_4[Ru(CN)_6]_3·xH_2O$.

En conclusion:

La couleur des composés de coordination, respectivement leurs spectres électroniques est une conséquence directe de leur structure électronique et de leur géométrie. Par suite, la spectroscopie moléculaire représente l'une des méthodes expérimentales importantes utilisées dans l'investigation de la structure de ces composés.

# VIII.

## PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS DE COORDINATION

Les *propriétés magnétiques* des composés peuvent être appréciées selon leur réponse à l'action du champ magnétique. L'étude de ces propriétés représente l'une des méthodes les plus efficaces d'investigation de la structure des composés de coordination.

Toutes les substances, sans exception, ont une interaction avec le champ magnétique; une première *classification* des substances selon la *manière particulière d'interaction avec le champ magnétique*, qui est directement empirique, les partagent en trois groupes:

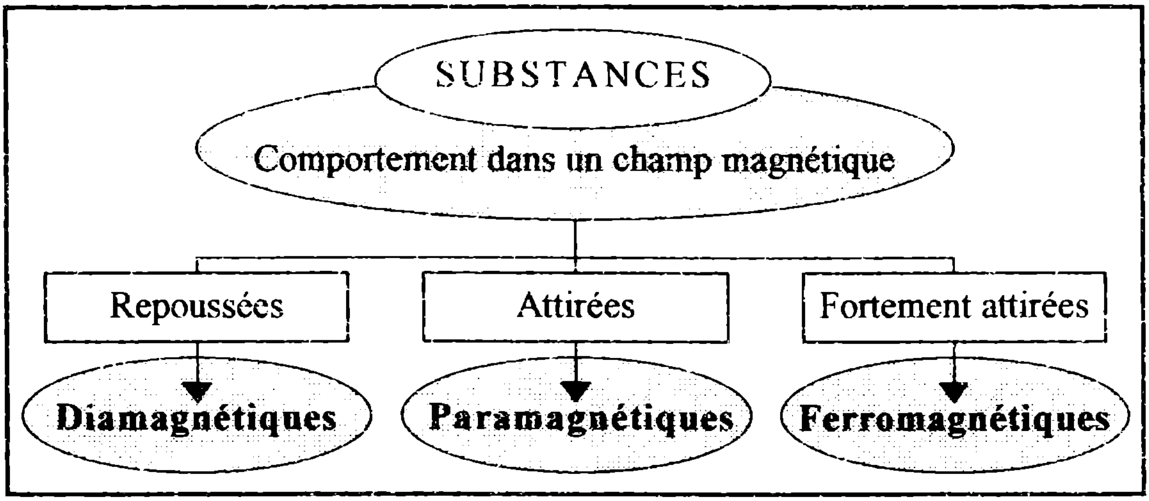

SUBSTANCES
Comportement dans un champ magnétique
Repoussées
Attirées
Fortement attirées
Diamagnétiques
Paramagnétiques
Ferromagnétiques

*Figure VII.1*. Comportement des substances dans un champ magnétique.

Rappelons quelques aspects concernant le *magnétisme* des substances chimiques:

- ***Le diamagnétisme*** est un phénomène général des substances (à l'exception de l'hydrogène), attribuable au *moment magnétique induit* dans les atomes par un champ magnétique extérieur. Cela se traduit par un *élargissement des lignes de force du champ* dans l'échantillon de substance et par une *légère répulsion hors d'un champ magnétique* tel celui produit dans l'entrefer d'un électro-aimant.

- ***Le paramgnétisme*** est le réponse à l'action d'un champ magnétique sur les *moments magnétiques permanents* des atomes (respectivement ions ou molécules), qui peuvent être dus notamment à l'existence d'*électrons découplés*. De nombreux composés des *métaux de transition* font partie de la catégorie des substances paramagnétiques.

Le champ magnétique a tendance *d'aligner* les vecteurs des moments magnétiques permanents des atomes dans sa *propre direction, malgré à l'agitation thérmique*. Contrairement au *diamagnétisme constant*, le *paramagnétisme de spin* varie donc en raison *inverse* de la *température absolue* (*loi de Curie*).

Les lignes de force du champ se *resserrent* dans l'échantillon *paramagnétique*; celui-ci est soumis à une *force attractive* se superposant à la répulsion plus faible du diamagnétisme sousjacent; le *paramagnétisme*, lorsqu'il est présent, est avec plusieurs ordres de magnitude plus *élevé* que le diamagnétisme.

Par conséquence, bien que le diamagnétisme est une propriété universelle des atomes, et, par suite, des molécules, il est presque invariablement "recouvert" par l'effet paramagnétique, lorsque celui-ci est présent.

- Afin d'expliquer *l'origine qualitative du paramagnétisme* commençons par considérer les *substances paramagnétiques* formées de *molécules* (regardées comme des *aimants miniaturaux*) ayant des *moments magnétiques de dipole permanents*, ***m***. Soulignons que toute discussion concernant le *magnétisme global*, quantitatif, considère des *ensembles moléculaires*. Une illustration du phénomène est présentée dans la figure VII.2:

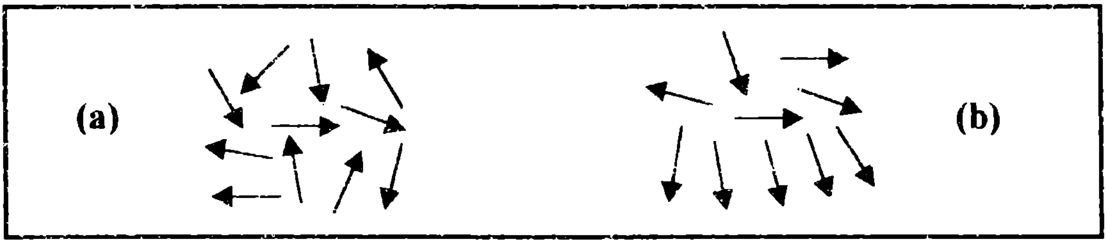


*Figure VII.2*. Comportement des moments magnétiques moléculaires en absence (**a**) / en présence (**b**) d'un champ magnétique extérieur.

- En *absence d'un champ magnétique extérieur* les moments magnétiques permanents des molécules d'un echantillon paramagnétique sont orientés au hasard (**a**).
- À l'application d'un *champ magnétique extérieur* (**b**) ces aimants moléculaires ont la *tendance de s'aligner parallèlement au champ*.

En ce qui concerne l'influence du champ magnétique extérieur sur les aimants moléculaires on peut ajouter les remarques sivantes:

✓ on peut *négliger* la tendance de ces aimants moléculaires de s'aligner parallèlement comme conséquence de leur *interaction magnétique mutuelle*, étant donné que le champ magnétique extérieur est d'environ $10^3$ fois plus fort que celui généré par les aimants moléculaires;

✓ c'est l'*agitation thermique* qui *empêche l'alignement parfait* des aimants moléculaires;

✓ tout aimant moléculaire aligné *exactement parallèlement* au champ magnétique extérieur ***B*** aura une énergie ***–mB***, pendant que l'énergie d'un tel aimant moléculaire orienté *exactement antiparallèlement* au champ sera ***+mB*** relativement à l'énergie qu'il avait *avant* l'application du champ extérieur; les aimants moléculaires ayant des orientations *entre* ces deux limites auront des énergies rangeant entre les valeurs –***m·B*** et +***m·B***;

✓ quantitativement, la tendance des aimants moléculaires de s'aligner *parallèlement* par rapport au champ magnétique extérieur est *plus marquée* que celle de s'aligner antiparallèlement; par suite, *l'énergie moyenne de l'ensemble moléculaire* est *plus basse en présence d'un champ magnétique extérieur* qu'en absence de celui-ci; ces aspects sont illustrés dans la figure VII.3:

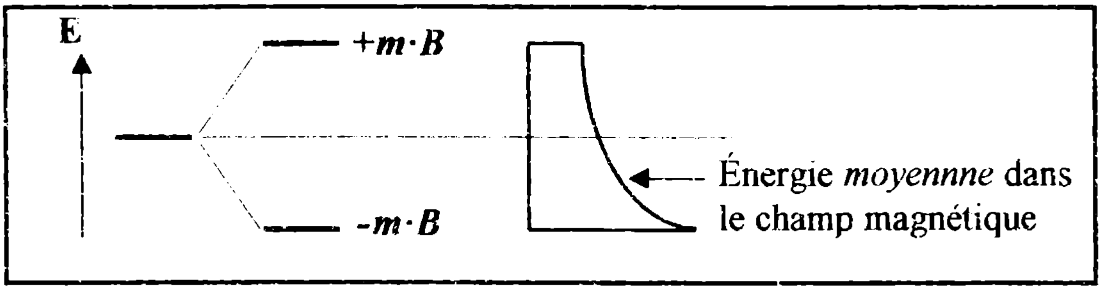


Figure VII.3. Illustration du modèle classique concernant la relation entre l'énergie des dipoles et l'allignament (parallèle / antiparallèle) au champ magnétique extérieur.

Compte tenu de cette distribution des énergies des molécules (ayant le moment magnétique permanent ***m***) dans le champ magnétique extérieur ***B***, on peur apprécier que:

➢ Le phénomène de *paramagnétisme* survient en raison de l'*abaissement de l'énergie moyenne de l'ensemble moléculaire* (l'ensemble d'aimants moléculaires); l'ensemble sera ainsi *plus stable* à l'application du champ magnétique extérieur qu'en absence de celui-ci.

➢ L'échantillon est attiré par le champ parce que, en absence d'autres contraintes, le déplacement vers le champ a comme conséquence une diminution de l'énergie moyenne de l'ensemble moléculaire et, par suite, une augmentation de la stabilité.

➢ L'*échange énergétique* en question implique une *rédistribution* entre la *contribution de l'alignement moléculaire* et celle de l'*agitation thérmique*; *aucun échange énergétique* ne se produit avec le *champ magnétique extérieur*.

➢ Par suite, tout *rechauffage* (très, très lent) de l'échantillon est *rapidement dissipé* à l'application du champ magnétique extérieur; le phénomène *inverse* est à la base de la *technique du refroidissement adiabatique*.

Cette technique est utilisée pour obtenir des températures plus basses que celles accessibles à l'aide des techniques conventionnelles, classiques (immersion de l'échantillon dans hélium liquide sous pression basse, qui peut abaisser la température de l'échantillon jusqu'à environ 1,6 K). Le refroidissement plus avancé suppose le placement de l'échantillon dans un récipient paramagnétique:

✓ pendant le processus conventionnel de refroidissement le récipient paramagnétique est maintenu dans un champ magnétique fort;

✓ suivant la statistique usuelle Boltzmann, le nombre des molécules du récipient ayant des énergies basses sera supérieur au nombre des molécules dont l'énergie est élevée;

✓ à l'établissement de l'équilibre le champ magnétique est interrompu; la distribution énergétique des molécules du récipient paramagnétique revient à la dégénération initiale (illustrée dans l'extrême gauche de la figure VII.3);

✓ cette modification de la distribution énergétique reclame un apport d'énergie thermique, qui est cédée par l'environement, y compris l'échantillon.

➢ L'augmentation de la *magnitude du champ magnétique extérieur* a comme conséquence l'augmentation de la *différence énergétique* entre *l'alignement parrallèle* et celui *antiparallèle* des aimants moléculaires et la *diminution* de la capacité de *l'agitation thermique* de rendre l'orientation moléculaire *désordonnée*.

Comme on observe dans l'extrême droite de la figure VII.3, *l'énergie moyenne de l'ensemble moléculaire diminue avec l'augmentation de la force du champ magnétique*.

Cet effet est exploité en nombreuses "techniques de force" utilisées par les *méthodes de mesurément du magnétisme.*

Une telle méthode est celle de *Gouy*, illustrée dans la figure VII.4:

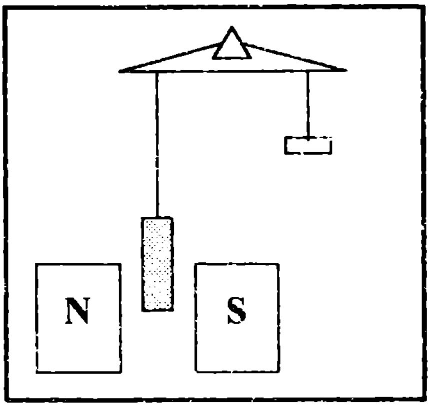


*Figure VII.4.*

Illustration schématique de la méthode de Gouy; l'échantillon doit être placé verticalement dans le champ magnétique.

- L'échantillon (en poudre ou solution), introduit dans un tube cylindrique en verre suspendu d'une balance chimique (ou de n'importe quel dispositif adéquat pour mesurer la force) est placé dans un champ magnétique, ainsi que son extrémité inférieure soit située dans la région la plus forte du champ et l'extrémité supérieure dans la région d'intensité la plus faible.
- La source du champ magnétique est prévue d'un électroaimant (pour modifier convenablement l'intensité du champ).
- La balance est *équilibrée* en *absence* du champ magnétique.
- En présence du champ magnétique le tube contenant l'échantion se déplacera vers la région où le champ est le plus fort (l'abaissement d'énergie, respectivement l'effet de stabilisation étant ainsi plus importants).
- En équilibrant de nouveau la balance on observe que la masse de l'échantillon sera plus grande dans le champ magnétique qu'en absence de celui-la; en unités SI, la *force* sur l'échantillon cylindrique ayant la surface de la section *a* est:

$$\boxed{F = \tfrac{1}{2}\,\mu_0\, a\,\bar{\chi}\, H^2} \qquad (VII.1)$$

où:

- H est l'intensité du champ magnétique à l'extrémité inférieure de l'échantillon;
- $\bar{\chi}$ est la valeur moyenne de *suscéptibilité magnétique volumique* de l'échantillon.

Observons la relation ***H*** – ***B***:

- certains auteurs considèrent ***B*** le champ magnétique appliqué et ***H*** le champ à l'intérieur de l'échantillon;
- plus correctement est de considérer ***B*** le champ magnétique associé à une source de courant circulaire et ***H*** le champ associé à un *monopole* magnétique (*fictif*);
- dans le cas des substances ayant des propriétés magnétiques faibles (non-ferromagnétiques) ***H*** et ***B*** diffèrent très peu en ce qui concerne la magnitude ou la direction.

*Tableau VII.1*. Relations de définition et unités de mesure utilisées pour le champ magnétique et la susceptibilité.

| | Système | |
|---|---|---|
| | **CGS** | **SI** |
| Realtions de définition | $B = H + 4\pi M$ (VII.2)<br>$B/H = 1 + 4\pi\chi$ (VII.4) | $B = \mu_0(H + M)$ (VII.3)<br>$B/H = \mu_0(1 + \chi)$ (VII.5) |
| | $\chi$:susceptibilité volumique (sauf dimensions)<br>$\chi_g = \chi / \rho$ (susceptibilité – gramme)<br>$\chi_M = \chi_g \cdot M$ (susceptibilité molaire, $M$: masse moléculaire du matériel) | |
| Unités de mesure | ***B*, *H***: *gauss*<br>$\chi_M$: $cm^3mol^{-1}$ | ***B*, *H***: tesla, *T*, $1T = 10^4$*gauss*<br>$\chi_M$: $m^3mol^{-1}$<br>$(\chi_M)_{SI} = (\chi_M)_{CGS} \cdot 4\pi \cdot 10^6$ |

En appliquant maintenent au modèle classique (illustré dans la figure VII.3) les principes de la mécanique quantique, au lieu de parler des dipoles magnétiques permanents (aimants moléculaires) on doit prendre en compte que les *molécules paramagnétiques* sont celles dont les niveaux énergétiques occupés (usuellement les niveaux fondamentaux ou des niveaux ayant une énergie très proche de ceux – ci) possèdent un *degré de dégénération* qui sera *annullé* à l'application d'un *champ magnétique* extérieur.

Ça signifie que pour représenter la distribution énergétique, les *distributions continuelles* (voir figure VII.3) seront *remplacées* avec des *hystogrammes* (figure VII.5):

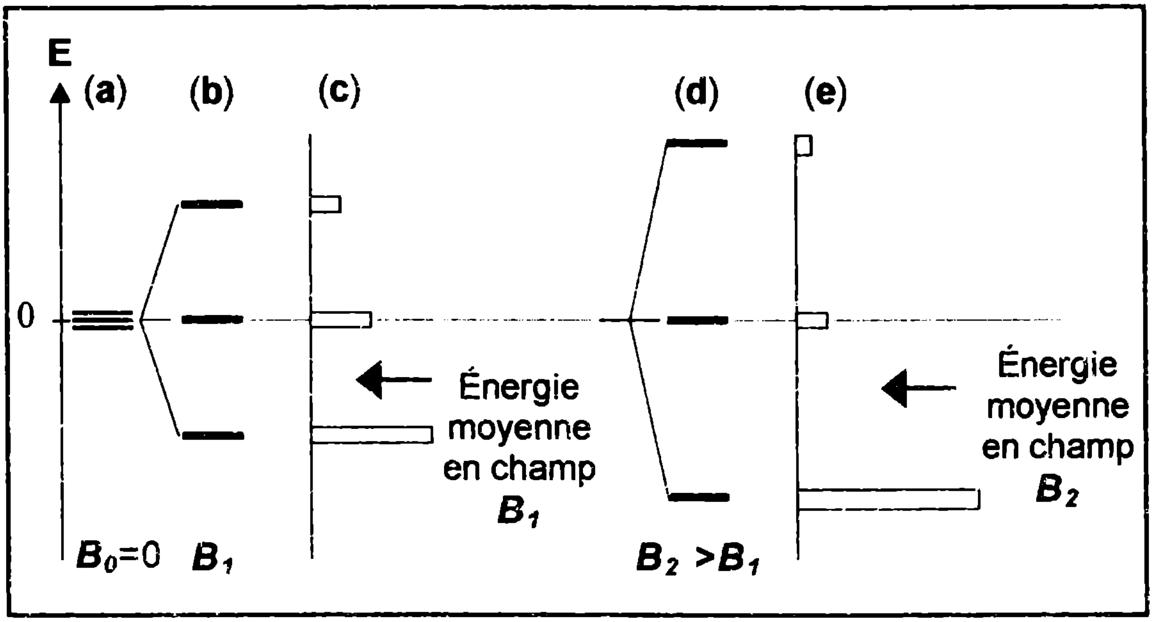


*Figure VII.5.* Illustration du modèle quantique concernant la relation entre l'énergie des dipoles et l'allignament (parallèle / antiparallèle) au champ magnétique extérieur.

Dans la figure VII.5:

**(a)** les niveaux énergétiques sont *dégénérés* en absence du champ magnétique extérieur ($B_0 = 0$);

**(b)** sous l'effet d'un champ magnétique extérieur ($B_1$) *la dégénération énergétique est annullée*; l'écartement énergétique des niveaux est représenté similairement que dans la représentation classique (figure VII.3): la distribution des molécules entre les états énergétiques composantes n'est plus égale,

**(c)** une *hystogramme* adéquate de population (Boltzmann) de la distribution des énergies des molécules dans le champ $B_1$ relève que l'énergie moyenne de l'ensemble moléculaire est plus basse après l'application du champ magnétique;

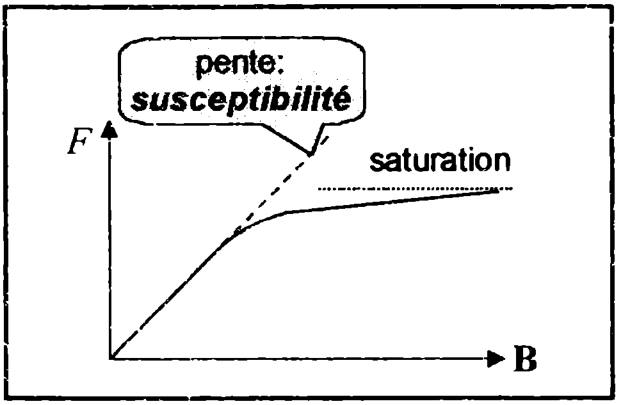
**(d)** *l'écartement énergétique augmente* à l'intensification du champ magnétique extérieur ($B_2 > B_1$); en fait, la relation *l'écartement énergétique - force du champ magnétique extérieur* est *linéaire*;

**(e)** la distribution Boltzmann est aussi modifiée à l'augmentation du champ ($B_2$); la *valeur moyenne des énergies* des molécules *diminue* et la force *F* exercée sur l'échantillon dans un expériment du type Gouy *augmente*; autrement dit, *le paramagnétisme global augmente avec l'augmentation du champ magnétique extérieur.*

Des analyses *quantitatives* montrent que la *force sur l'échantillon* varie *linéairement* avec l'intensité du *champ magnétique* extérieur *jusqu'à une intensification très forte* du champ, lorsque cet effet *cesse* et on observe (théoriquement et pratiquement) le phénomène de *saturation magnétique*, comme il est représenté dans la figure VII.6:

*Figure VII.6.*

Saturation et définition de la susceptibilité magnétique, $\chi$.



Dans les conditions normales de laboratoire, la *saturation magnétique* est *rarement observée*. Classiquement, la *saturation magnétique* se produit lorsque:

- ✓ le *champ magnétique* extérieur est *très fort*;

et / ou

- ✓ *l'agitation thermique* (la *température*) est si *faible* que *tous* les aimants moléculaires sont *alignés* au champ; dans cette situation, évidemment, aucune augmentation du champ extérieur ne peut provoquer un alignement supplémentaire.

Au lieu de déduire les valeurs des forces *F* sur l'échantillon (normalisées par rapport à la masse de l'échantillon) pour des différentes intensités du champ magnétique extérieur, il est suffisant d'évaluer *la pente de la partie linéaire* de la courbe décrite dans la figure VII.5; cette pente est la ***susceptibilité magnétique*** de l'échantillon.

*L'effet de la température* sur les cas (**c**), (**e**) illustrés dans la figure VII.5 est de *modifier la distribution Boltzmann*; l'abaissement de la température va dépeupler les niveaux énergétiques élevés en faveur de ceux ayant une énergie plus basse; par suite, *la susceptibilité augmente avec la diminution de la température.*

En effet, des études quantitatifs dans des circonstances *de premier ordre* (en négligeant la mixation des états énergétiques fondamentaux et excités provoquée par le champ magnétique) prouvent que *la susceptibilité paramagnétique est en relation de proportionnalité inverse avec la température.*

Dans les derniers années du siècle passé Pierre Curie a concentré les informations des nombreux expériments sur les substances paramagnétiques dans la loi qui porte son nom (*loi de Curie*), où $C$ est la *constante de Curie*:

$$\chi = C / T \qquad (VII.6)$$

- Selon cette loi la relation $\chi = f(T)$ est *linéaire*, ce qui signifie que *dans les circonstaces de premier ordre* il n'est pas nécessaire de rapporter lea valeurs $\chi$ à des différentes valeurs de la température; il est suffisant de rapporter la *pente* correspondante à une telle relation, et cette pente est justement $C$.
- Surtout pour des raisons historiques, il est conventionnel et convénable de prendre en compte une quantité connue comme ***moment magnétique effectif***, $\mu_{eff}$, pour un échantillon dont le $\mu_{eff}$ est proportionnel avec $\sqrt[2]{C}$ :

$$\mu_{eff} = e\hbar / mc^2 \sqrt{\chi T} \quad (VII.7) \quad \approx \quad \mu_{eff} = 2{,}828\sqrt{\chi T} \quad (VII.8)$$

En mesure que la loi de Curie est valable, $\mu_{eff}$ est indépendant de la température, ce qui justifie la relation (*VII.8*).

Les relations entre $\chi$, $1/\chi$ et $\mu_{eff}$ et la *température* (pour les substances *paramagnétiques*) dans les *limites de la loi de Curie* sont illustrées dans la figure VII.7:

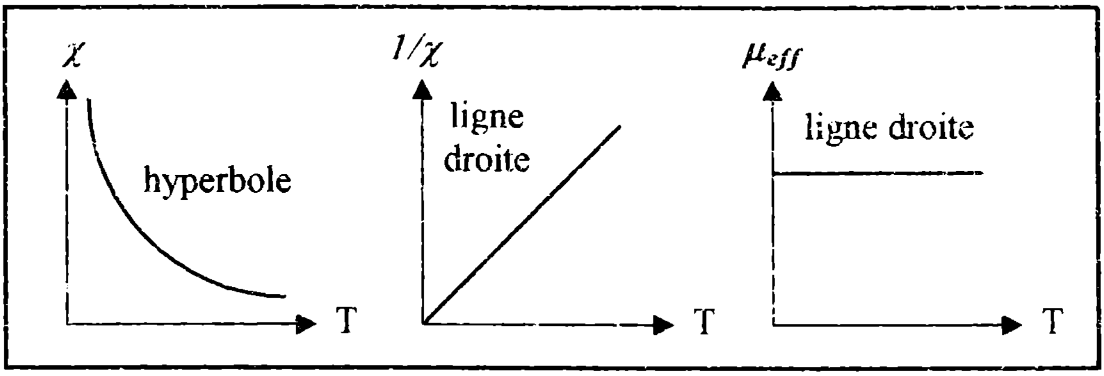


*Figure VII.7.* Comportement conforme à la loi de Curie de $\chi$, $1/\chi$ et $\mu_{eff}$ en fonction de la température.

En *pratique*, la loi de Curie est exactement respectée rarement et, occasionnellement, elle est sérieusement violée.

Par suite, bien que c'est conventionnel et convenable de nous rapporter aux valeurs de $\mu_{eff}$, il est nécessaire de le faire *dans un intervalle de température*, ou de nous rapporter aux valeurs de la *susceptibilité*.

En totut cas, la variation de $\mu_{eff}$ avec la température relève immédiatement et non-ambigument tout éloignement de la loi de Curie, ce que la variation de la susceptibilité magnétique avec la température ne le reflète pas.

Tableau VII.2. Unités de mesure pour le *moment magnétique effectif*.

<table>
<tr><th colspan="2">Système d'unités</th></tr>
<tr><th>CGS</th><th>SI</th></tr>
<tr><td colspan="2">[$\mu_{eff}$] : magnéthons Bohr, $\mu_B$<br>$\mu_B = eh / 4\pi m_e$ (VII.9)<br>($e$, $m_e$: charge et masse de l'électron; $h$: constante de Planck)</td></tr>
<tr><td>[$\mu_B$] : $0{,}92731 \times 10^{-20}$ $erg\ gauss^{-1}$</td><td>[$\mu_B$] : $0{,}92731 \times 10^{-23}$ $A\ m^2 mol^{-1}$</td></tr>
<tr><td>[$\mu_{eff}$] : $2{,}28279\ (\chi_M T)^{1/2}\ \mu_B$</td><td>[$\mu_{eff}$] : $7{,}9774 \times 10^2\ (\chi_M T)^{1/2}\ \mu_B$</td></tr>
</table>

◆ On a vu que le phénomène de paramagnétisme est relié à l'assertion que les molécules paramagnétiques possèdent des *états énergétiques* dont la *dégénération est annulée* comme effet d'un *champ magnétique*. La question qui se pose est: *"lesquelles des propriétés moléculaires sont responsables pour cette dégénération?"* et, en dernière instance, *"qu'est ce que la susceptibilité magnétique mesure t - elle?"*

Le réponse est que les *moments paramagnétiques* (ou les *susceptibilités*) sont une mesure du *moment angulaire* (*orbital* et *de spin*, c'est-à-dire du *moment angulaire total*, lorsque l'effet du couplage spin-orbite est large).

➤ Pour un ensemble de ***n*** *électrons découplés* le *moment paramagnétique permanent*, $\mu_{eff}$, est une résultante des contributions *orbitale* et *de spin* de chacun de ces électrons.

➤ Pour *un électron* ayant un *moment orbital* $l_z$ et un *moment de spin* $s_z$, l'expression du *moment magnétique* selon la direction *z*, évalué en *magnétons Bohr* est:

$$\mu_z = (l_z + g \cdot s_z)\mu_B, \qquad (VII.10)$$

où ***g*** représente le *facteur de Landé*, ou *giromagnétique*, $g = 2{,}0003$.

➤ Le *moment angulaire des atomes* est décrit par les *nombres quantiques* ***L, S*** et ***J***. Lorsque le *couplage spin-orbite* est *important*, c'est le *nombre quantique interne total **J*** qui représente une constante du systéme.

➤ Rappelons qu'un *groupe de fonctions d'onde atomiques* ayant la *même valeur J* associée à un *terme* ($^{2S+1}T_J$, où $2S+1$ est la *multiplicité de spin*) comprit ($2J + 1$) membres, dont les valeurs $M_J$ rangent dans l'intervalle $J$, ($J-1$),..., ($-J$); la dégénération ($2J + 1$) d'un tel *niveau* (comme il est denommé) est annulée complètement par un champ magnétique extérieur, comme on observe, par exemple, dans la figure VII.8: le couplage spin-orbite sépare le terme $^3F$ en trois niveaux $^3F_J$, un champ magnétique extérieur **B** sépare les niveaux ainsi résultés en leurs composantes, selon les valeurs $M_S$:

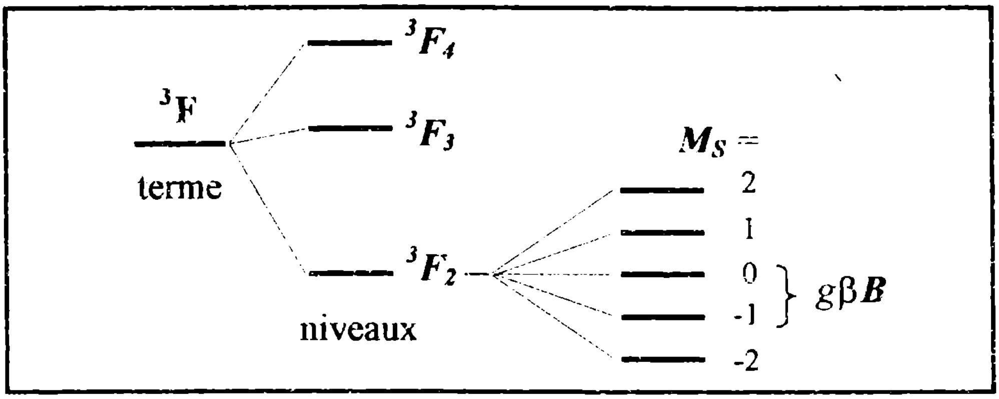


Figure VII.8. Effet du couplage spin-orbite sur un terme $^3F$ et effet du champ magnétique extérieur.

➤ Le résultat de cette séparation énergétique des composantes des niveaux est, comme nous avons vu, le paramagnétisme.

➤ L'analyse quantitative de ces circonstances conduit à la suivante expression du moment magnétique effectif, $\mu_{eff}$ :

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_B \qquad (VII.11)$$

où le *facteur de Landé* **g** est défini par la relation (*VII.12*):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \qquad (VII.12)$$

Les valeurs $L$ et $S$ (nombres quantiques totaux *orbital* et *de spin*) sont ceux qui ont généré, par les règles de *couplage vectoriel*, le *nombre quantique interne J*.

Rappelons que les deux manières de *couplage vectoriel* conduisant au nombre quantique $J$ sont les suivantes:

✓ couplge Russel-Saunders, ou $L$, $S$: $\sum l_i = L$; $\sum s_i = S$; $L \pm S = J$ ; ($J = L - S$ pour une occupation de la sous-couche inférieure à la moitié de l'occupation complète, respectivement $J = L + S$ pour une occupation supérieure à la moitié de l'occupation complète);

✓ couplage *j, j*: $l_i + s_i = j_i$, $\sum j_i = J$.

➤ Observons que pour la plupart des métaux du type *d*, à l'état *libre* (atomique ou ionique) le nombre quantique interne ***J*** correspond à un couplage intermédiaire entre ***L, S*** et ***j, j***.

Par suite, les relations *(VII.11)* et *(VII.12)* s'appliquent *strictement* seulement dans le cas d'un *atome (ion) libre*. Elles peuvent aussi justifier, dans les limites d'une approximation satisfaisante, le magnétisme des composés des *lanthanoïdes*, mais, généralement, elles ne sont pas adéquates dans le cas des composés des éléments du bloc *d*.

➤ Une relation correspondante, cette fois-ci pour les atome (ions) *libres* dans lesquels *l'effet du couplage spin – orbite peut être ignoré*, a été déduite par Van Vleck *(VII.13)*:

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}\,\mu_B \qquad (VII.13)$$

Une fois de plus, la formule *(VII.13)* est strictement appliquable seulement dans le cas des *ions libres*. Pourtant, bien que le couplage spin – orbite est beaucoup moins important pour la série *3d*, la relation *(VII.13)* offre une approximation de loin moins satisfaisante que *(VII.11)* pour le magnétisme des complexes des métaux du type *d*.

L'explication est que le terme fondamental de ces complexes et les autres termes aussi *différent essentiellement* des termes de l'ion métallique libre. Cette différence est l'une des conséquences du *champ cristallin*.

◆ Analysons les *moments angulaires* associés aux différents *termes de champ cristallin*.

Rappelons premièrement que, généralement, l'influence de tout champ cristallin sur le *moment angulaire de spin* d'un terme quelconque de l'ion métallique libre est *nulle*.

Signalons *l'exception apparente* concernant les configurations "*à bas spin*" générées par les *champs cristallins forts*; toutefois, dans ces cas les termes de champ cristallin sont corrélés avec les termes excités correspondants de l'ion libre qui ont toujours la même multiplicité de spin que les termes de champ cristallin fort.

En somme, le champ cristallin agit sur la *partie angulaire* des fonctions d'onde seulement. Autrement dit, si un *terme* de *l'ion libre* a la *dégénération de spin* (2***S*** + 1), la *même dégénération de spin* caractérisera les *termes dérivés dans le champ cristallin*.

➢ Considérons le *moment angulaire orbital* d'un *terme* $^3F$ d'un *ion libre*; dans ce cas $L = 3$ et la dégénération orbitale $(2L + 1) = 7$; l'application de la relation de Van Vleck *(VII.13)* prédit un moment magnétique effectif:

$$\mu_{eff} = \sqrt{3 \times 4 + 4 \times 1 \times 2} = \sqrt{20} \qquad (VII.14)$$

➢ En *symétrie octaédrique* un terme ***F*** de l'ion *libre* sera *scindé* avec formation des termes de champ cristallin, $A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$.

- ♦ Prenons l'exemple d'un complexe *octaédrique* du $Ni^{II}$, $d^8$:
  - o Dans ce cas le *terme d'état fondamental* est $^3A_{2g}$.
  - o Pour un terme du type $A$ la dégénération spatiale (orbitale) est nulle, ainsi qu'on peut attribuer à $L$ une *valeur fictive* $L_{eff} = 0$, étant donné qu'ainsi $2L_{eff} + 1 = 1$.

    Remarquons que $L$ est strictement défini seulement comme un nombre quantique pour un *environement sphérique*:
    - ✓ l'utilisation de $L_{eff} = 0$ pour les termes $A$ (ou, respectivement de $L_{eff} = 1$ pour les termes $T$) dans des symétries non-sphériques est légitimée par le fait que $2L_{eff} + 1$ égalise ainsi la dégénération de ces termes;
    - ✓ il y a une parallèle évidente entre les termes ***T*** (en symétries *tétraédrique* et *octaédrique*) et les termes ***P*** (en symétrie *sphérique*).
  - o La *dégénération totale* du terme $^3A_{2g}$ sera donc égale à **3**, issue de la multiplicité (dégénération) *de spin*.
  - o Appliquons la relation *(VII.13)*:

$$\mu_{eff} = \sqrt{L_{eff}(L_{eff} + 1) + 4S(S + 1)} \qquad (VII.15)$$

  - o Le moment magnétique prédit sera: $\mu_{eff} = \sqrt{8}\,\mu_B$

    Autrement dit, pour le terme $^3A_{2g}$ le champ cristallin a complètement *annulé* le moment angulaire *orbital*; on dit donc que *la composante orbitale du moment angulaire a été éteinte*.

- ♦ Dans le cas d'un complexe octaédrique de $V^{III}$, $d^2$:
  - o Pour la configuration $d^2$ le terme fondamental est $^3T_{1g}$.
  - o Un terme ***T*** a une *triple dégénération spatiale*, ce qui peut être décrit par $L_{eff} = 1$ $(2L_{eff} + 1 = 3)$.

- En appliquant la relation *(VII.15)* le moment magnétique effectif prédit sera: $\mu_{eff} = \sqrt{10}$.
- Par suite, dans le cas du terme $^3T_{1g}$ le champ cristallin a annulé (éteint) *seulement partiellement* le moment angulaire orbital du terme correspondant $F$ de l'ion libre.

◆ Des arguments similaires sont appliqués aux différents termes fondamentaux des complexes tétraédriques et octaédriques des ions $d^2$, $d^3$, $d^7$, et $d^8$.

◆ Dans le cas d'un complexe *tétraédrique* ou *octaédrique* d'un ion métallique $d^5$ le *terme fondamental* est *non-dégénéré* ($^6A_1$ ou, respectivement, $^6A_{1g}$), par suite, dans ce cas aussi on attend l'*absence* d'une *contribution orbitale au moment magnétique*.

◆ D'un certain point de vue, la situation des complexes formés par les ions $d^1$, $d^4$, $d^6$ et $d^9$ est spéciale:

- Lorsque le terme fondamental est $T_{2g}$ ou $T_2$ on a $L_{eff} = 1$ et une *annulation partielle de la composante orbitale*.
- Dans le cas d'un terme fondamental $E$ ou $E_g$ la manière antérieure d'évaluation de $L_{eff}$ n'est plus adéquate; en fait, comme on vera plus tard, ces termes ne sont caractérisés par *aucune contribution orbitale*.

  En ce raison ils sont connus sous le nom de *doublets non-magnétiques*, avec l'observation que l'absence du magnétisme mentionnée dans cette dénomination concerne *exclussivement la contribution orbitale*.

  Ainsi, le *magnétisme* est toutefois *présent*, comme conséquence du moment angulaire des termes $^2E_{(g)}$ ou, respectivement, $^5E_{(g)}$.

  Soulignons que l'absence totale de la composante orbitale concerne exclussivement les termes $E$ générés dans des symétries *strictement tétraédriques ou octaédriques*.

  Des environements ayant une *symétrie plus basse* peuvent générer aussi, occasionnellement, des termes $E$, mais dans le cas de ceux ci le *moment angulaire orbital* est, généralement, *non-nul*.

◆ Donc, en somme, la relation Van Vleck pour les ions libres n'est pas adéquate pour prévoir le paramagnétisme des termes dans un *champ cristallin*, qui *annule partiellement* ou même *totalement* le *moment angulaire orbital* (la *dégénération spatiale*).

➤ Dans la mésure que cette *annulation* est *complète* on peut considérer un *cas limite* de l'équation Van Vleck, en *attribuant le magnétisme exclussivement au moment angulaire de spin* (relation *VII.16*):

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \qquad (VII.16)$$

➤ Observons que le nombre quantique total du moment angulaire de spin $S$ est donné par le nombre $n$ d'électrons découplés (célibataires) ayant, chacun, le nombre quantique individuel du moment angulaire $s$, respectivement $S = n/2$; la substitution de cette dernière relation dans *(VII.16)* conduit à une expression alternative du moment magnétique, du exclussivement au spin:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \qquad (VII.17)$$

La relation *(VII.17)* exprime directement le moment magnétique effectif dans les termes du nombre d'électrons découplés $n$. (Évidemment une contribution orbitale n'est pas tout à fait excluse.)

Tableau VII.3. Valeurs $\mu_S/\mu_B$ en fonction du nombre d'électrons découplés.

| Nombre d'électrons découplés ($n$) | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
|---|---|---|---|---|---|
| $\mu_S$ / $\mu_B$ | 1,73 | 2,83 | 3,87 | 4,90 | 5,92 |

Par exemple:

Un complexe octaédrique de $\mathbf{Fe}^{III}$ ($d^5$) ayant une valeur du moment magnétique (déterminée par voie expérimentale) proche de 1,73 *doit être* un complexe du type *"bas spin"* ($n = 1$), avec $\Delta_{oct} > \mathbf{P}$ (énergie de couplage), étant donné qu'un complexe du type *"haut spin"* ($n = 5$), $\Delta_{oct} < \mathbf{P}$, devrait avoir un moment magnétique d'environ 5,92.

♦ En ce qui concerne la *contribution orbitale*, on peut remarquer les aspects suivants:

➤ On a vu qu'on a une contribution orbitale dans le cas des termes fondamentaux $T$ et que cette contribution est absente dans les cas des termes $A$ et $E$.

➤ Les règles qui conduisent à ces affirmations sont seulement *approximatives*.

➢ Bien que les *répulsions interélectroniques* et les *énergies des champs cristallins* sont *beaucoup plus grandes* que les *énergies du couplage spin – orbite,* ces dernières ne peuvent pas être complètement ignorées dans une analyse des propriétés si sensibles telles que l'intensité des transitions *"d-d"* ou les susceptibilités magnétiques.

◆ Analysons la *contribution orbitale* premièrement dans les termes de ***l'approximation du champ faible***:

➢ Considérons, pour le début, les fonctions d'onde du type *A* de *l'état fondamental*:

* Dans le cas des ions $d^8$ (soit $Ni^{II}$) dans un environement *octaédrique*:

- En *ignorant le couplage spin-orbite*, c'est correct d'assimiler ces fonctions d'onde de l'état fondamental au *terme* $^3A_{2g}$ et c'est égallement correct d'utiliser les relations *(VII.16)*, *(VII.17)* pour exprimer le *moment magnétique.*

- Une image globale du phénomène doit, toutefois, prendre en compte le *couplage spin-orbite*, parce qu'il a comme conséquence une certaine *mixation* entre le *terme fondamental*, $^3A_{2g}$ et, par exemple, le *terme énergétiquement supérieur*, $^3T_{2g}$:

$$\Psi(\text{"}^3A_{2g}\text{"}) = \Psi(^3A_{2g}) + c\Psi(^3T_{2g}) \qquad (VII.18)$$

  Soulignons que cette mixation n'a rien à faire avec la possibilité de toute molécule de peupler dans un certain degré le terme $^3T_{2g}$, qui est typiquement avec 12.000 $cm^{-1}$ plus élevé que le terme fondamental.

  Le degré d'occupation d'un tel terme est, à la température ambiante, de l'ordre $e^{-12.000/200}$ ($kT \approx 200$ $cm^{-1}$ à 300K), ce qui est absolument négligeable.

- *La signification* de la relation *(VII.18)* et de l'expression " $^3A_{2g}$" du terme $^3A_{2g}$ est la suivante:

  *Sous l'effet du couplage spin-orbite, le terme* $^3A_{2g}$ *aura un certain caractère de terme* $^3T_2$, devenant ainsi "$^3A_{2g}$".

- *L'extenssion de la mixation*, c'est-à-dire la *magnitude* du coefficient *c* dans la relation *(VII.18)* est:

  ✓ *proportionnelle* avec *l'intensité* du *phénomène qui provoque* la mixation;

  ✓ *inversement proportionnelle* avec *l'écart énergétique des termes originaires* qui participent à la mixation.

Autrement dit:

$$c \propto \lambda / 10Dq, \quad \text{respectivement} \quad c \propto \lambda / \Delta \qquad (VII.19)$$

Dans la relation *(VII.19)* $\lambda$ représente le *paramètre de couplage spin-orbite* dans le cas des *fonctions d'onde de plusieurs électrons*.

Le *coefficient de couplage spin-orbite* pour *un seul électron*, $\xi$, est *intrisèquement positif*; le paramètre $\lambda$, pour plusieurs électrons, peut être défini comme ce suit:

$$\lambda = \pm\ \xi / 2S \qquad (VII.20)$$

$\lambda$ prend des valeurs:

- *positives* pour un niveau *au moins d'une demie occupé*;
- *négatives* lorsque l'*occupation* du niveau *dépasse la moitié*.

Observons que ces signes du paramètre $\lambda$ sont conformes à la *troisième règle de Hund* pour la désignation des valeurs ***J*** des termes, selon laquelle la *valeur minimale* de ***J*** a *l'énergie la plus basse* pour une couche *moins qu'à demi occupée* et *l'énergie la plus élevée* dans le cas d'un niveau *plus qu'à demie occupé*.

Tableau VII.4. Valeurs des *coefficients de couplage spin-orbite* pour quelques ions:

| Ion | $Ti^{3+}$ | $V^{3+}$ | $Cr^{3+}$ | $Mn^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Cu^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\xi$ ($cm^{-1}$) | 55 | 210 | 270 | 350 | 410 | 530 | 630 | 830 |
| $\lambda$ ($cm^{-1}$) | 155 | 105 | 90 | 88 | -102 | -177 | -315 | -830 |

La prise en compte du *couplage spin-orbite* a comme *conséquences*:

➢ La nécessite de *corriger* l'expression de l'opérateur *Hamiltonian* moléculaire dans les composés complexes utilisée jusqu'à présent *(VII.21)* en ajoutant la *contribution du couplage spin-orbite (VII.22)*:

$$H_1 = \sum_i^n H_H(i) + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + H_{CC} \quad , \qquad (VII.21)$$

$$H_2 = \sum_i^n H_H(i) + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + H_{CC} + \lambda L \cdot S \qquad (VII.22)$$

- ➢ La mixation d'un terme $T$ dans un terme initial d'état fondamental $A$ implique la mixation d'un *moment angulaire orbital*, ce qui, pour des composés *octaédriques*, conduit à l'expression:

$$\mu_{eff} = \mu_S\ (1 - 4\lambda/\Delta_{oct}) \qquad (VII.23)$$

✻ Par exemple, pour un complexe octaédrique du $Ni^{II}$:

- ○ $\Delta_{oct}$ est typiquement 12.000 $cm^{-1}$;
- ○ le paramètre $\lambda$ est $-315\ cm^{-1}$ (voir le tableau VII.4); il est *négatif*, parce que $d^8$ correspond à une occupation de la couche $d$ qui *dépasse la moitié*);
- ○ $\mu_S$ est 2,83 (voir la relation *VII.17*),

ce qui conduit, suivant la relation *(VII.23)*, à $\mu_{eff} = 3{,}13$.

C'est vraiment le domaine des valeurs (d'environ 3) du *moment magétique effectif* qui sont typiquement observées par voie *expérimentale* pour des tels complexes.

✻ Dans le cas d'un complexe octaédrique du $Cr^{III}$, $d^3$:

- ○ le terme formel d'état fondamental est $^4A_{2g}$;
- ○ l'occupation des orbitales $3d$ inférieure à la moitié de l'occupation complète rend le paramètre de couplage spin-orbite $\lambda$ positif;
- ○ l'équation *(VII.23)* prédit un moment magnétique effectif $\mu_{eff}$ inférieur à $\mu_S$ (correspondant à la contribution du moment angulaire de spin seulement).

Cette dernière prévision est confirmée aussi par les informations expérimentales.

La relation *(VII.23)* est adéquate dans le cas de tous les composés ayant une *symétrie cubique* et un *terme fondamental* $A_{2g}$.

➢ Une expression similaire a été déduite pour les complexes *cubiques* ayant un *terme fondamental* du type $E$:

$$\mu_{eff} = \mu_S\ (1 - 2\lambda/\Delta) \qquad (VII.24)$$

Dans ce cas, l'expression de la mixation correspondant au couplage spin-orbite est:

$$\Psi(\text{"}E_{(g)}\text{"}) = \Psi(E_{(g)}) + c\Psi(T_{2(g)}) \qquad (VII.25)$$

Le coefficient *2* dans l'équation *(VII.24)* au lieu de *4* en *(VII.23)* est justifié par la nature différente des fonctions d'onde participantes à la mixation.

En conclusion partielle, les relations *(VII.23)* et *(VII.24)* décrivent la *contribution orbitale aux termes fondamentaux* du type $A$ et $E$, qui se produit comme effet d'un *"couplage spin-orbite de deuxième ordre"* avec des *fonctions d'onde excitées* convenables.

➤ Dans le cas des complexes ayant un *terme fondamental* du type $T$ le *couplage spin-orbite* est *"de premier ordre"* et plus compliqué.

Une présentation du phénomène dans ses grandes lignes, en assumant la même *approximation du champ faible*, est la suivante:

- Rappelos qu'un *terme* $^3F$ d'un *ion libre* est scindé, comme conséquence du *couplage spin-orbite*, en donnant trois soit dites *"niveaux"*, $^3F_4$, $^3F_3$ et $^3F_2$, ayant les valeurs du *moment angulaire total* (nombre quantique interne total) $J$ égales à *4*, *3* et respectivement *2*.
- Suivant une manière similaire, un *terme de champ cristallin*, $^3T_{1g}$ par exemple, sera *scindé*, comme effet du *couplage spin-orbite*, en *trois composantes* ayant les valeurs $J = 2, 1, 0$.

  Observons que les valeurs $J$ ont été déduites utilisant la règle de *couplage vectoriel* avec $S = 1$ et $L_{eff} = 1$, ce qui donne une *dégénération* égale à 3.
- *La séparation énergétique* entre ces trois composantes est, pour les complexes des métaux de la *première série de transition*, typiquement de l'ordre 50 - 500 $cm^{-1}$, donc faible, ainsi qu'on a un *degré d'occupation significatif de chacun de ces termes*.
- Chacune de ces composantes, sera scindée, à son tour, suite de l'effet d'un *champ magnétique*, et va générer une *contribution au moment magnétique*, la magnitude de cette contribution étant déterminée, partiellemment, par son degré d'occupation électronique.
- La conclusion qui s'impose est donc que le *moment magnétique* de tels systèmes sont généralement *dépendants de la température*, au moins parce que le degré d'occupation des composantes originaires dépend de la température.
- Un effet suplémentaire est *l'effet Zeeman de deuxième ordre*.

  Le scindement d'un set dégénéré de fonctions d'onde à l'application d'un champ magnétique, tel qu'il a été illustré dans la figure VII.5 est nommé *effet Zeeman de premier ordre*.

  La considération de cet effet seulement conduit à un *comportement du type Curie* et à des *moments magnétiques indépendantes de la température*.

➢ Toutefois, le couplage spin-orbite n'est pas le seul mécanisme qui peut affecter les fonctions d'onde. Le *champ magnétique* appliqué a, à son tour, la propriété de les *polariser effectivement*, l'effet de cette *polarisation* étant une certaine *mixation* des fonctions d'onde; c'est *l'effet Zeeman de deuxième ordre*.

En réalité, il y a *un seul effet Zeeman* et sa séparation *théorique* en deux effets considérés différents représente plutôt deux parties d'une expansion mathématique.

La magnitude des telles *mixations des fonctions d'onde induites par le champ magnétique* est (de nouveau):

✓ *proportionnelle* avec la cause la provoquant – respectivement l'*opérateur du champ magnétique*;

✓ *inversement proportionnelle* avec la *séparation énergétique des fonctions d'onde* impliquées dans la mixation.

Remarquons que les *effets Zeeman de deuxième ordre* sont, le plus souvent, *très faibles* (de l'ordre 0,1 – 1 $cm^{-1}$).

Toutefois, dans le cas d'un ion ayant un *terme fondamental formel triplet* scindé (comme conséquence du *couplage spin-orbite*) en *composantes* dont *les énergies sont très voisines*, ces effets peuvent devenir *assez importants*.

En conclusion, les *moments magnétiques* des ions avec le *terme fondamental formel du type triplet* (***T***) sont caractérisés par une *contribution orbitale* qui *n'est pas facilement à estimer* en appliquant la relation $L_{eff} = 1$. De plus, ces moments magnétiques ont la *tendance* de *varier considérablement avec la température*.

En ce qui concerne les ions ayants des *termes fondamentaux formaux* du type *singlet*, le plus souvent, *l'effet Zeeman de deuxième ordre* peut être *ignoré*, étant donné que toutes *fonctions d'onde mixées comme effet du cahmp magnétique* auront des *énergies très éloignées de celle de l'état fondamental*.

Il y a, pourtant, un type de situations quand ces effets mineurs sont, toutefois, *observables*, en raison du fait qu'ils représentent *la contribution unique aux susceptibilités magnétiques*.

Le cas classique est celui des complexes octaédriques du type *"bas spin"* du *cobalt (III)*, $d^6$. Analysons ce cas:

- la configuration du terme fondamental dans un *champ fort* (capable de minimiser le spin) est $t_{2g}^6$;

- la sous-couche $t_{2g}$ est *complètement occupée* et, par suite, elle est *définie dans une manière unique*; il n'y a *aucune dégénération* (*spatiale* ou *de spin*) associée à cet arrangement électronique et, par suite, il est noté $^{1}A_{1g}$;
- toute dégénération étant absente, cet arrangement ne peut être pas scindé par un champ magnétique extérieur; par suite, on n'attend pas la propriété de paramagnétisme, le comportement attendu étant le diamagnétisme qui est propre à tous les atomes;
- toutefois, *expérimentalement*, ces systèmes prouvent un *paramagnétisme faible*, avec des *moments magnétiques* d'environ $0{,}5\mu_B$ qui *varient avec la température*, la dépendance de la température suivant la relation:

$$\mu_{eff} \propto \sqrt{T} \qquad (VII.26)$$

- en fait, cette dépendance du moment magnétique effectif de la température *induit en erreur*, en raison de la manière que $\mu_{eff}$ est défini par la relation *(VII.7)*; elle cache le fait le plus important, celui que *la susceptibilité est indépendante de la température*; en effet, le phénomène décrit ici s'appele *paramagnétisme indépendant de la température* (TIP – de la dénomination anglaise "*temperature independent paramagnetism*"); l'origine de ce phénomène est la suivante:
  - ✓ *l'état fondamental* est réellement *non-magnétique*, comme on a déjà mentionné, mais un *non-magnétisme de premier ordre* seulement, dans le sens que tout *scindement de premier ordre* (*effet Zeeman de premier ordre*) est *absent*;
  - ✓ se manifeste, toutefois, un effet Zeeman de deuxième ordre; cet effet a comme conséquence la *mixation des différents états excités avec le terme fondamental*; *certains* de ces états excités ont un *caractère dégénéré* (*paramagnétique*);
  - ✓ comme résultat de la mixation, le *terme fondamental* $^{1}A_{1g}$ reste toujours *non-dégénéré* (et, par suite, il ne peut pas être scindé) mais *son énergie diminue*; la *diminution* est *proportionnelle* avec *le carré de la perturbation magnétique* et *inversement proportionnelle* avec la *séparation énergétique des états participants à la mixation*;
  - ✓ *toutes les molécules* peuplant cet *état fondamental* et le *système entier* auront, comme effet du *champ magnétique*, une *énergie plus basse*;

- ✓ toutefois, étant donné que *l'état fondamental est unique* (non-dégénéré) une *variation de la température* ne peut provoquer *aucune modification de la distribution thermique entre des niveaux différents.*

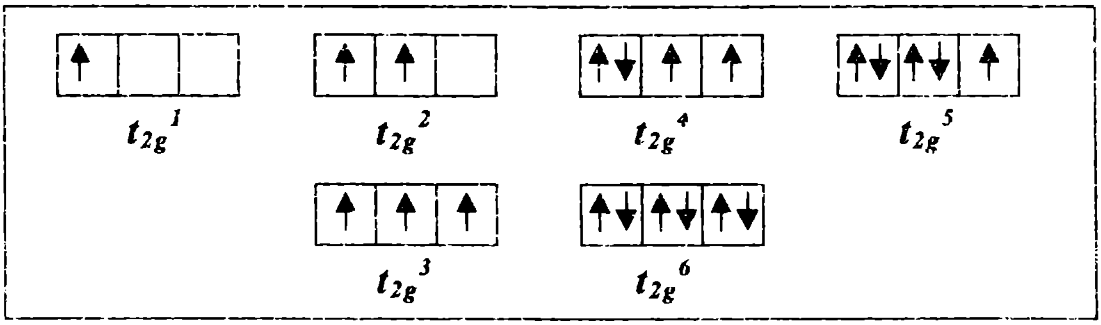
Par suite, *la susceptibilité paramagnétique* des tels composés est *indépendante de la température.*

◆ Une analyse sur la *contribution orbitale* peut être conduite aussi dans les termes de ***l'approximation du champ fort***:

Les discussions ci-dessus, concernant les complexes du $Co^{III}$, $t_{2g}^{6}$, représentent un exemple de traitement du *couplage spin-orbite*, respectivement de la *contribution orbitale* dans les termes de *l'approximation du champ fort.*

➢ Généralement, une *contribution orbitale* sera présente lorsqu'il existe une *dégénération orbitale.*

➢ Ainsi, les configurations $t_{2g}^{1}$, $t_{2g}^{2}$, $t_{2g}^{4}$ et $t_{2g}^{5}$ présentent une *triple dégénénération spatiale*; pour les configurations $t_{2g}^{3}$ et $t_{2g}^{6}$ l'absence de la dégénération spatialeest non-ambiguë:



➢ Dans les *champs cristallins cubiques* (tétraédrique et octaédrique), pour les sous-couches $e_{(g)}$, l'arrangement $e_{(g)}^{1}$ présente une *dégénération spatiale*, par différence à $e_{(g)}^{2}$.

Toutefois, *aucune* de ces configuration ne produit une *contribution orbitale.*

➢ Dans des *champs cristallins forts*, les *conditions pour l'existence d'une contribution orbitale* sont:

- ➢ les orbitales doivent être *dégénérées*;
- ➢ les sous-couches dégénérées *ne* doivent pas être *complètement occupées*, *totalement vacates* ou *à demi occupées*;
- ➢ *au moins deux* des orbitales d'un sous-set doivent *se transformer .mutuellement* par une *rotation* autour de l'axe *z*.

Ainsi:

- ✓ dans le cas du sous-set $t_{2(g)}$ l'orbitale $d_{xz}$ devient, après une rotation $(C_4)_z$, $d_{yz}$; par suite, ces deux orbitales produiront une *contribution orbitale*;
- ✓ dans le sous-set $e_{(g)}$ les orbitales composantes, $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ ne se transforment pas mutuellement par une opération $(C)_z$; en conséquence, elles *ne donnent pas une contribution orbitale*; ces orbitales forment le *"doublet non-magnétique"* discuté plus tôt.

En exemplifiant les règles données ci-dessus, dans le cas d'un *champ cristallin fort* et en nous rappelant les conclusions obtenues dans le cas d'un *champ cristallin faible*, remarquons que, dans des *champs cubiques*, on attend une *contribution orbitale* au *moment magntique effectif* des composés pour les suivantes configurations des ions métalliques (*bs* --bas spin, *hs* – haut spin):

$d^1$, $d^2$, $d^4$ (*bs*), $d^5$ (*bs*), $d^6$ (*hs*), $d^7$(*bs*) et $d^9$

En conclusion:

L'étude détaillé des propriétés magnétiques des composés de coordination, complémentairement à l'étude des spectres électroniques, peut fournir des informations relevantes concernant certains aspects de la structure de ces composés.

Ainsi, dans un champ cristallin d'une symétrie quelconque, la dégénération de spin des systèmes réels peut être déterminée par des mésurements de moment magnétique; la relation la plus simple entre le spin et le magnétisme est représentée par le cas limite de *l'absence de la contribution orbitale*, lorsque le moment magnétique est lié directement au nombre d'électrons célibataires; la *contribution orbitale au magnétisme* est d'un ordre secondaire dans le cas des composés des ions métalliques ayant des termes d'état fondamental du type ***A*** ou ***E***, mais elle est de premier ordre et compliquée dans le cas des termes fondamentaux du type ***T***; ces règles qualitatives sont générées essentiellement par des considérents de symétrie.

# VIII.

# STABILITÉ DES COMPOSÉS DE COORDINATION

L'évaluation de la *stabilité* d'un composé chimique quelconque doit tenir compte des aspects suivants:

- ✓ la *nature* de cette stabilité (*thermodinamique* ou *cinétique*);
- ✓ l'*agent* par rapport auquel le composé envisagé est (plus ou moins) stable.

En dernière instance il s'agit donc de *prévoir* ou de *justifier* (à partir d'un *bilan thermodinamique*) la *tendance d'évolution* du composé respectif dans les conditions crées par divers agents (phisiques et chimiques) et la *vitesse* attendue de cette tendance d'évolution.

C'est évident que, dans des circonstances données, une *faible stabilité* d'un composé détermine une *réactivité notable*.

◆ Du point de vue ***thermodinamique*** le sens d'évolution d'un système quelconque est déterminé par la *différence d'énergie libre Gibbs*, $\Delta G$, qui, à son tour, est décidée par le *bilan* de deux facteurs, l'un, *enthalpique* ($\Delta H$) et l'autre, *entropique* ($\Delta S$) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (VIII.1)$$

- ✓ le *facteur enthalpique* ($\Delta H$), reflète *l'échange énergétique* associé à l'évolution du processus concerné, respectivement il est, dans les grandes lignes, la *résultante du bilan des effets énegétiques correspondants aux liaisons rompues et rétablies*;
- ✓ le *facteur entropique* ($\Delta S$) est lié à *l'évolution globale de l'entropie* (*degré de désordre*) du système.

Un système a la tendance d'évoluer *spontanément* dans le sens correspondant à une *variation négative* de la *différence d'énergie libre Gibbs* ($\Delta G < 0$).

La *stabilité* du système en question, donc l'*équilibre*, peut être défini par l'expression $\Delta G = 0$.

Lorsque le procéssus est une *réaction chimique*, la *différence d'énergie libre Gibbs*, $\Delta G$, est liée à la *constante d'équilibre* ($K$) de la réaction:

$$\Delta G = -RT\ln K \qquad (VIII.2)$$

Généralement, il y a trois possibilités d'avoir une valeur *négative* de la *différence d'énergie libre Gibbs* ($\Delta G < 0$)

- $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ (les facteurs enthalpique et entropique favorisent tous les deux l'évolution du système dans le sens thermodinamique);
- $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ et $|T\Delta S| > |\Delta H|$ (le facteur enthalpique s'oppose à l'évolution mais, à une certaine température, le processus devient thermodinamiquement possible par des raisons entropiques);
- $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, et $|\Delta H| > T\Delta S|$ (le procesus est favorisé par le facteur enthalpique, le facteur entropique s'en oppose, mais il est dépassé, en ordre de grandeur, par le facteur enthalpique).

Toutefois, un processus (une réaction) caractérisé par une valeur $\Delta G$ négative élevée, donc *thermodinamiquement permis*, peut être *empêché* par des *effets cinétiques*, c'est-à-dire qu'il se produit avec une *vitesse très faible*.

◆ La vitesse d'un processus chimique est reliée à *l'énergie d'activation* et à la température par la relation d'Arrhenius:

$$k = A\ e^{-E_{act}/RT}\ , \qquad (VIII.3)$$

où $A$ est essentiellement constante pour une réaction donnée.

La vitesse d'une réaction chimique peut être donc (généralement) augmentée par l'élévation de la température.

◆ Pour une combinaison complexe donnée *les stabilités thermodinamique et cinétique ne sont pas nécessairement en corrélation.*

Par exemple, dans la série $[PtX_4]^{2-}$, X = $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$ a:

✓ la stabilité thermodinamique la plus élevée;

✓ la stabilité cinétique la plus basse.

◆ Évidemment, les deux effets (*thermodinamique* et *cinétique*) réagissent *simultanément*, la *stabilité* (ou, par contre, la *réactivité*) d'un composé chimique dans des circonstances données étant la conséquence de la *résultante* de ces deux effets.

Dans ce qui suit serons analysés les aspects liés à la ***stabilité thermodinamique*** des composés de coordination.

## ❐ Stabilité thermodinamique - facteurs déterminants

- Dans un système représenté par une solution contenant des ions métalliques **M** et des ligands **L**, s'établit une succession de processus d'équilibre (relations *VIII.4–VIII.7*), la stabilité de l'espèce formée comme conséquence de chacun de ces équilibres étant mesurée par une *constante de stabilité thermodinamique K*, définie, suivant le cas, par les relations *(VIII.4'–VIII.7')*:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $M + L \rightleftharpoons ML$ | *(VIII.4)* | $K_1 = \frac{[ML]}{[M]\cdot[L]}$ | *(VIII.4')* |
| $ML + L \rightleftharpoons ML_2$ | *(VIII.5)* | $K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML]\cdot[L]}$ | *(VIII.5')* |
| $ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3$ | *(VIII.6)* | $K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2]\cdot[L]}$ | *(VIII.6')* |
| - - - - - - - - - - - - - | | - - - - - - - - - - - - | |
| $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ | *(VIII.7)* | $K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}]\cdot[L]}$ | *(VIII.7')* |

Remarques:

- ✓ les réactions ci-dessus se réfèrent implicitement à des solutions aqueuses, c'est-à-dire que, par convention, les molécules de solvent, à l'état libre autant qu'à l'état coordiné sont excluses;
- ✓ toujours par convention est également excluse la possibilité de formation d'espèces insolubles ou contenant plusieurs atomes métalliques;
- ✓ le nombre d'équilibres sera égal à *n*, *n* étant la *coordinence maximale* de l'ion métallique **M** par rapport au ligand **L**.

- On peut considérer aussi les *constantes globales de stabilité thermodinamique*, $\beta_n$ (relations *(VIII.8' - VIII.11')*):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $M + L \rightleftharpoons ML$ | *(VIII.8)* | $\beta_1 = \frac{[ML]}{[M]\cdot[L]}$ | *(VIII.8')* |
| $M + 2L \rightleftharpoons ML_2$ | *(VIII.9)* | $\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M]\cdot[L]^2}$ | *(VIII.9')* |
| $M + 3L \rightleftharpoons ML_3$ | *(VIII.10)* | $\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M]\cdot[L]^3}$ | *(VIII.10')* |
| - - - - - - - - - - - | | - - - - - - - - - - - | |
| $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ | *(VIII.11)* | $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M]\cdot[L]^n}$ | *(VIII.11')* |

Observons les relations entre les deux formes de la constante de stabilité thermodinamique:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \ldots \cdot K_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_i \text{ ou bien:} \qquad (VIII.12)$$

$$\log_{10} \beta_n = \sum_0^n \log_{10} K_n \qquad (VIII.12')$$

C'est évident que des valeurs $K_n$ élevées sont associées à des concentrations $[ML_n]$ élevées des composés complexes formés.

Les complexes des métaux de transition recouvrent un intervalle très large des stabilités; l'un des buts de ce chapitre est d'analyser les facteurs qui la contrôlent.

- En somme, les facteurs qui déterminent la stabilité des composés de coordination sont, suivant le cas:
  - le type d'interaction chimique entre le centre métllique et les ligands;
  - l'énergie de stabilisation en champ cristallin;
  - l'effet de chélation, le nombre d'atomes formant les cycle chélates et le nombre de ces cycles, l'effet de macrocycle.
  - la compatibilité entre la nature de l'ion métallique et celle des atomes donneurs des ligands;

Dans ce qui suit serons analysés les facteurs ci-dessus. Observons, dès le début, que parmi ces facteurs, la *compatibilité entre la nature de l'ion métallique et celle des atomes donneurs des ligands* et *l'effet de chélation* sont très importants.

## *Type d'interaction chimique entre le centre métllique et les ligands*

Les mécanismes qui justifient la formation des combinaisons complexes peuvent considérer deux types d'interactions:

- interactions *électrostatiques* et de *polarisation*;
- interactions du type *donneur-accepteur*.

Compte tenu du type d'interaction assurant la formation d'une combinaison complexe, sa stabilité sera déterminée par l'un des facteurs suivants (l'importance relative de ces facteurs étant différente):

- ✓ charge, taille, potentiel d'ionisation de l'ion métallique;
- ✓ charge, moment électrique, basicité, capacité de former des chélates du ligand.

On peut formuler les observations suivantes:

- Dans les limites de l'ipothèse d'une interaction purement *électrostatique* entre l'ion métallique et les ligands, la *stabilité* du complexe *augmente* avec l'*augmentation de la charge* et avec la *diminution des tailles* des deux parténaires (**M** et **L**).
- Une interaction du type *donneur - accepteur* entre les deux parténaires peut être traitée dans les termes d'une interaction du type *acide de Lewis* (**M**) – *base de Lewis* (**L**):

$$\mathbf{M} + \mathbf{:L} \leftrightharpoons \mathbf{M:L} \qquad (VIII.13)$$

  Par suite, la stabilité du complexe sera favorisée par:

  - ✓ un caractère d'*acide de Lewis fort* de l'*ion métallique*;
  - ✓ un caractère de *base de Lewis forte* des *ligands*; de plus, dans une série de complexes d'un ion métallique donné avec des ligands ayant des structures similaires, la stabilité des complexes suit une relation *linéaire* avec la basicité des ligands.

## ☐ *L'énergie de stabilisation en champ cristallin*

Dans le chapitre V ont été présentés les aspects concernant l'influence du champ cristallin (de différentes symétries) généré par les ligands sur la stabilité des composés correspondants.

Rappelons que la variation expérimentale de l'*enthalpies d'hydratation* des ions divalents de la série *3d* (voir figure V.19) représentait un argument en faveur de ce phénomène de stabilisation comme conséquence de l'effet du champ cristallin.

Rappelos aussi que:

Théoriquement, en parcourant la série de gauche à droite, le nombre atomique efficace $Z_{eff}$ augmente, les rayons ioniques $M^{2+}$ diminuent, les molécules d'eau seront attirées de plus en plus fortement par les ions métalliques, donc, par conséquence, les enthalpies d'hydratation devraient augmenter *linéairement* avec le nombre d'électrons *d* de l'ion métallique divalent.

L'évolution *expérimentale* correspond à une *courbe "à double ventre"*, présentant un point de minimum pour la configuration $d^5$ de l'ion $M^{2+}$ ($Mn^{2+}$) et deux points de maximum pour les configurations $d^3$ ($V^{2+}$) et $d^8$ ($Ni^{2+}$).

Cette différence entre la variation expérimentale et celle théorique peut être justifiée ainsi:

- ➢ Les enthalpies d'hydratation $\Delta H_{hydr}$ dont les valeurs sont représentées dans le diagramme V.19 sont associées au processus:

$$M^{2+}_{(g)} + aq \rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} \qquad (VIII.14)$$

- ➢ dans la partie gauche de cette équation, l'ion métallique divalent est sphérique, la représentation $d^n$ de la répartion des électrons occupant les orbitales du type $d$ pouvant être considérée satisfaisante;
- ➢ dans la partie droite, l'ion métallique est engagé en six liaisons disposées octaédriquement et la répartition des électrons de valece du type $d$ est mieux représentée sous la forme $t_{2g}^{m}e_{g}^{p}$; l'eau est un *ligand de champ faible*, ainsi que les espèces $[M(H_2O)_6]^{2+}$ sont des complexes du type "*haut spin*".

Par suite:

- ✓ en général, l'effet stabilisant du champ cristallin conduit à des valeurs plus élevées des enthalpies d'hydratation que celles prevues en faisant abstraction de cet effet;
- ✓ l'évolution des valeurs $\Delta H_{hydr}$ avec la structure électronique $d^n$ de l'ion métallique est en accord avec les valeurs ESCC établies théoriquement pour un champ octaédrique faible: valeurs correspondant à des points de maximum sur la courbe pour les ions $d^3$ ($V^{2+}_{aq}$) et $d^8$ ($Ni^{2+}_{aq}$) et valeur correspondante au point de minimum dans le cas de l'ion $Mn^{2+}_{aq}$, $d^5$;
- ✓ une différence entre les valeurs expérimentales de l'enthalpie d'hydratation et les valeurs ESCC correspondantes à chaque configuration $d^n$ des ions $M^{2+}$ conduit aux valeurs dont la succession est linéaire, conformement aux prévisions considérant l'effet des tailles ionques seulement.

### *L'effet de chélation*

Rappelons que les *ligands polydentates*, ayant plus d'un atome donneur, forment, lorsqu'ils sont coordinés à un centre métallique unique, des *cycles chélates*, c'es-à-dire qu'ils sont des *ligands chélates*.

C'est une observation générale le fait que les complexes chélates formés sont toujours plus stables thermodinamiquement que les complexes du même métal avec un nombre équivalent de ligands monodentates comparables.

Cette observation expérimentale peut être traduite par la relation *(VIII.15)*:

$$ML_n + n/2\,(LL) \leftrightharpoons M(LL)_{n/2} + nL, \qquad (VIII.15)$$

(L est un ligands monodentate; (LL) est un ligands bidentate).

L'exemple typique est représenté par la comparaison des réactions suivantes:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 6NH_{3(aq)} \leftrightharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}{}_{(aq)}; \qquad \beta_6 = 10^{8,6}$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 3en_{(aq)} \leftrightharpoons [Ni(en)_3]^{2+}{}_{(aq)}; \qquad \beta_3 = 10^{18,3}$$

On observe que $[Ni(en)_3]^{2+}{}_{(aq)}$, contenant trois cycles chélates, est d'environ $10^{10}$ plus stable que $[Ni(NH_3)_6]^{2+}{}_{(aq)}$, où les ligands sont exclussivement monodentates.

Quelques exemples significatifs, concernant des systèmes $Ni^{2+}$ / $NH_3$ / *en* (1,2-*diaminoéthane*) sont présentés dans le tableau VIII.1:

*Tableau VIII.1.* Constantes de stabilité des certains complexes du Ni(II) avec l'ammoniaque et 1,2-diaminoéthane:

| Réaction | $log_{10}K$ |
|---|---|
| $Ni^{2+} + 2NH_3 \leftrightharpoons Ni(NH_3)_2^{2+}$ | 5,04 |
| $Ni(NH_3)_2^{2+} + 2NH_3 \leftrightharpoons Ni(NH_3)_4^{2+}$ | 2,92 |
| $Ni(NH_3)_4^{2+} + 2NH_3 \leftrightharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}$ | 0,78 |
| $Ni^{2+} + en \leftrightharpoons Ni(en)^{2+}$ | 7,45 |
| $Ni(en)^{2+} + en \leftrightharpoons Ni(en)_2^{2+}$ | 6,23 |
| $Ni(en)_2^{2+} + en \leftrightharpoons Ni(en)_3^{2+}$ | 4,34 |
| $Ni(NH_3)_2^{2+} + en \leftrightharpoons Ni(en)^{2+} + 2NH_3$ | 2,41 |
| $Ni(NH_3)_4^{2+} + 2en \leftrightharpoons Ni(en)_2^{2+} + 4NH_3$ | 3,31 |
| $Ni(NH_3)_6^{2+} + 3en \leftrightharpoons Ni(en)_3^{2+} + 6NH_3$ | 3,56 |

L'effet de chélation a une *origine thermodinamique*; ainsi, la constante d'équilibre de la réaction de formation des complexes ($\Delta G = -RT\ln K$; *(VIII.2)*) est en relation (*(VIII.16)*) avec la différence d'énergie libre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; *(VIII.1)*):

$$\ln K = \Delta H/T - \Delta S/T \qquad (VIII.16)$$

- Les valeurs des paramètres thermodinamiques pour la formation des complexes 1:1 des certains métaux de la première série de transition avec le 1,2-*diaminoéthane* sont présentées dans le tableau VIII.2:

$$[M(H_2O)_6]^{2+} + en \leftrightharpoons [M(en)(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O \qquad (VIII.17)$$

*Tableau VIII.2.* Paramètres thermodinamiques pour la formation des complexes 1:1 des certains métaux de la première série de transition avec *1,2-diaminoéthane*:

| $M^{2+}$ | $\Delta H$ kJ/mol | $T\Delta S$ 298K/(kJ/mol) | $\Delta G$ kJ/mol |
|---|---|---|---|
| Mn ($d^5$) | -11,7 | 4,2 | -15,9 |
| Fe ($d^6$) | -21,3 | 3,3 | -24,7 |
| Co ($d^7$) | -28,8 | 5,0 | -33,9 |
| Ni ($d^8$) | -37,2 | 6,7 | -43,9 |
| Cu ($d^9$) | -54,4 | 6,6 | -61,0 |
| Zn ($d^{10}$) | -28,0 | 5,0 | -33,0 |

Dan chacun des cas ci-dessus *les deux* facteurs, *enthalpique* ($\Delta H$) et *entropique* ($\Delta S$) *favorisent* ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$) la formation des complexes chélates; autrement dit, dans le cas de ces complexes chélates des ions métalliques $d^n$ le nombre d'électrons occupant les orbitales *3d* n'a pas d'influence en ce qui concerne la nature du facteur thermodinamique favorisant la stabilité.

- Notons que, par différence, dans le cas des métaux représentatifs, le *facteur entropique* est *dominant*; par exemple:

$$[Ca(H_2O)_6]^{2+} + edta^{4-} \leftrightharpoons [Ca(edta)_4]^{2-} + 6H_2O$$

| $T\Delta S$ (298K)kJ/mol | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta G$ (kJ/mol) |
|---|---|---|
| 36,0 | -26,0 | **-62,0** |

- Dans certains cas, le facteur *enthalpique* peut en fait *s'opposer* à la formation du complexe chélate, mais le facteur *entropique*, *favorisant*, *dépasse* le facteur enthalpique, déterminant ainsi un *facteur thermodinamique global favorisant* ($\Delta G < 0$); par exemple:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + (P_3O_{10})^{5-} \leftrightharpoons [Co(P_3O_{10})]^{3-} + 6H_2O$$

| $T\Delta S$ (298K)kJ/mol | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta G$ (kJ/mol) |
|---|---|---|
| 63,8 | 18,8 | **-45,0** |

- Un autre exemple du *rôle du facteur entropique* est le suivant:

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 4H_3C\text{-}NH_2{}_{(aq)} \leftrightharpoons [Cd(H_3C\text{-}NH_2)_4]^{2+}{}_{(aq)} + 6H_2O$$

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 2en_{(aq)} \leftrightharpoons [Cd(en)_2]^{2+}{}_{(aq)} + 6H_2O$$

| Ligand | $log_{10}\beta$ | $\Delta H$ (kJ/mol) | $T\Delta S$ (298K)kJ/mol | $\Delta G$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|
| $4H_3C\text{-}NH_2$ | 6,52 | -57,3 | -20,1 | -37,2 |
| 2en | | -56,5 | 4,2 | -60,7 |

Analysons, dans ce qui suit, la *contribution spécifique* des deux facteurs thermodinamiques, celui *enthalpique* ($\Delta H$) et celui *entropique* ($\Delta S$) à l'effet de chélation:

○ *Contribution du facteur enthalpique*

Les facteurs concurrents à cette contribution sont les suivants:

- La poximité mutuelle des deux atomes donneurs coordinés à un centre métallique a comme conséquence une certaine *répulsion électrostatique* entre les charges négatives ou les dipoles; cette répulsion est dépendante de la nature (mon- ou polydentate, soit bidentate) des ligands (figure VIII.1):

✓ dans le cas de *deux ligands monodentates* cette *répulsion augmente* comme conséquence de la coordination: les atomes donneurs, appartenant à des moléculés différentes, sont *contraints* d'adopter des positions plus rapprochées qu'à l'état non-coordiné;

✓ dans le cas d'un *ligand bidentate* les deux atomes donneurs sont *déja ensemble* dans une entité chimique commune.

- La coordination modifie la *solvatation* des molécules de *ligand.*

Ainsi, une amine en milieu aqueux est le sujet des liasons à hydogène très fortes. En comparant 1,2-diaminoéthane avec l'ammoniaque, c'est le dernier qui sera le plus solvaté, ce qui correspond à une contribution enthalpique plus défavorable, associée à la destruction des liaisons ligand – solvant (figure VIII.1):

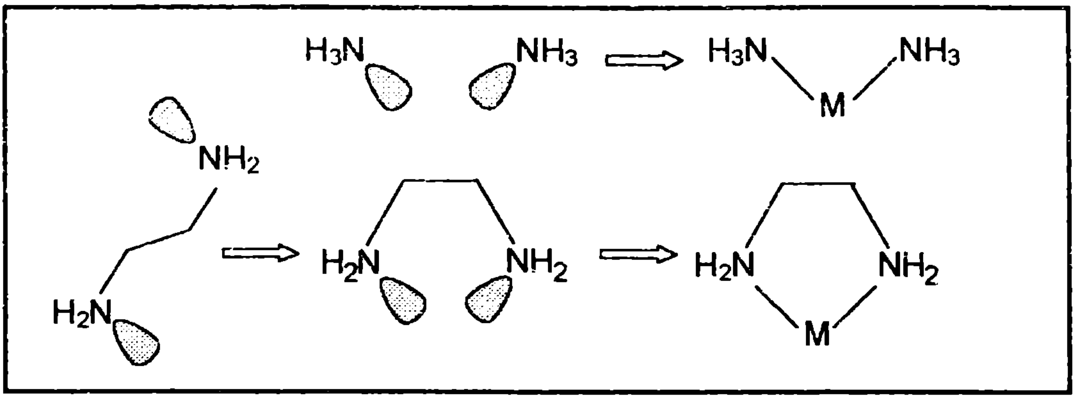


*Figure VIII.1.* Représentation schématique de la formation des liaisons $M - 2NH_3$ respectivement M - en.

### ○ *Contribution du facteur entropique*

Cette contribution a, à son tour, plusieurs aspects:

- La manière la plus simple d'évaluer la contribution du facteur entropique est de considérer l'étape de "demi-route" dans la formation d'un complexe chélate:

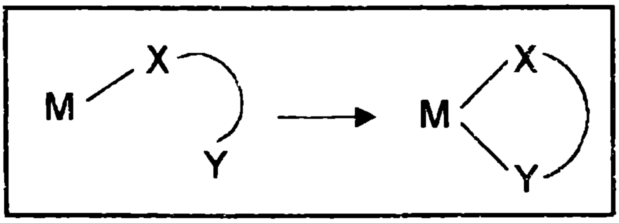


*Figure VIII.2.*
Représentation schématique des étapes de la formation du cycle dans un complexe chélate.

Dans le processus de la formation d'un complexe chélate la probabilité que le deuxième atome donneur (Y) du ligand bidentate XY forme une liaison avec le centre métallique est très grande, pendant que, dans le cas d'un ligand monodentate, la probabilité de formation d'une deuxième liaison est beaucoup plus faible.

Autrement dit, dans le cas d'un ligand bidentate, la première liaison M-L une fois formée, le deuxième atome donneur est amené plus proche de la position que la formation de la deuxième liaison reclame.
En utilisant un langage plus "mathématique", un terme entropique favorable est associé avec la "libération" d'un grand nombre de ligands monodentates comme conséquence de la formation du complexe chélate. Par exemple:

$$\underbrace{[Co(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+} + en}_{\text{2 molécules}} \leftrightharpoons \underbrace{[Co(NH_3)_2(en)]^{2+} + 2H_2O}_{\text{3 molécules}}$$

| T$\Delta S$ (298K)kJ/mol | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta G$ (kJ/mol) |
|---|---|---|
| 8,64 | -8,0 | **-15,5** |

- Le processus de dé-solavatation des ligands a aussi une conséquence entropique qui peut être, suivant le cas, soit favorable soit défavorable pour la formation des chélates. Par exemple:

✓ une solvatation marquée des ligands peut être associée à un certain degré d'ordre des molécules du solvant; la destruction de la solvatation des ligands par coordination a comme conséquence une contribution à l'augmentation du degré de désordre du systéme;

✓ d'autre côté, les molécules de solvant ainsi "délivrées" peuvent être associées par des liaisons inter-moléculaires, ce qui diminue le désordre, respectivement l'entropie du système.

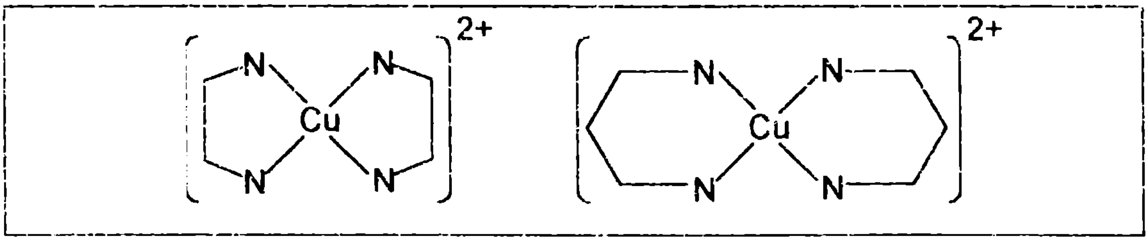
La magnitude de la contribution de l'effet de chéation à la stabilité des complexes chélates est aussi sous l'influence du nombre d'atomes formant les cycles et du nombre de ces cycles existants dans la sphère de coordination du centre métallique. Analysons ces deux facteurs:

### ○ *Nombre d'atomes formant les cycles chélates*

L'effet de stabilisation des complexes par chélation est le plus marqué dans le cas des cycles formés de *cinq* ou *six* atomes (y compris le centre métallique), plus faible dans le cas des cycles de sept atomes et pratiquement insignifiant pour des cycles plus larges. Les limites de cet intervalle peuvent être justifiées comme ce suit:

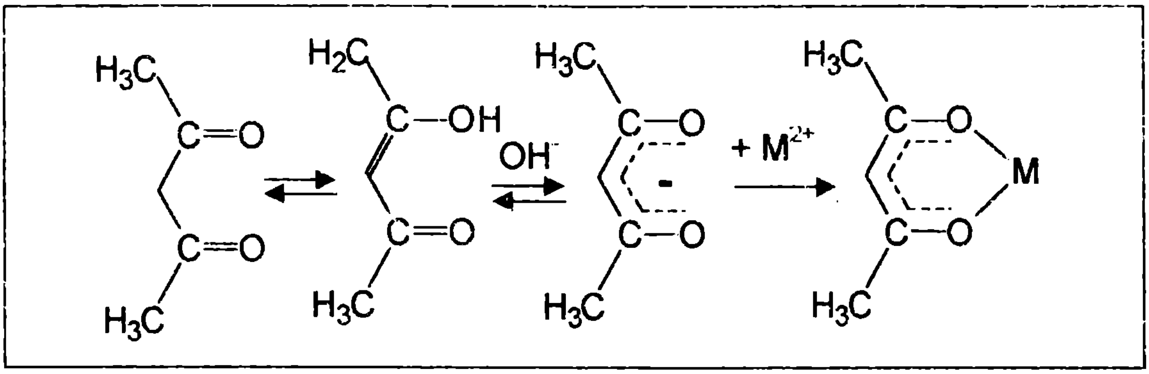
- ✓ un nombre plus bas d'atomes dans le cycle induit des tensions défavorisant la stabilité;
- ✓ des cycles plus larges réduisent la probabilité du deuxième atome donneur de se lier au même centre métallique, favorisant, en échange, la coordination à un centre voisin ou même la dissociation de la liaison entre le premier atome donneur et le centre métallique.

Par exemple, comparons les composés, tous les deux chélates, formés par $Cu^{II}$ avec *1,2-diaminoéthane*, respectivement *1,3-diaminopropane*:



Bien que tous les deux complexes ci-dessus sont stables, le premier, celui contenant deux cycles formés de *cinq atomes*, est *le plus stable*.

La stabilité des complexes chélates peut être augmentée par la délocalisation des électrons π dans les cycles chélates. Par exemple:



Pour des cycles chélates ayant le même nombre d'atomes et le même centre métallique, la stabilité dépend de la *nature des atomes donneurs*; certains auteurs apprécient que l'augmentation de la stabilité suit l'ordre:

O-O < O-N < N-N,

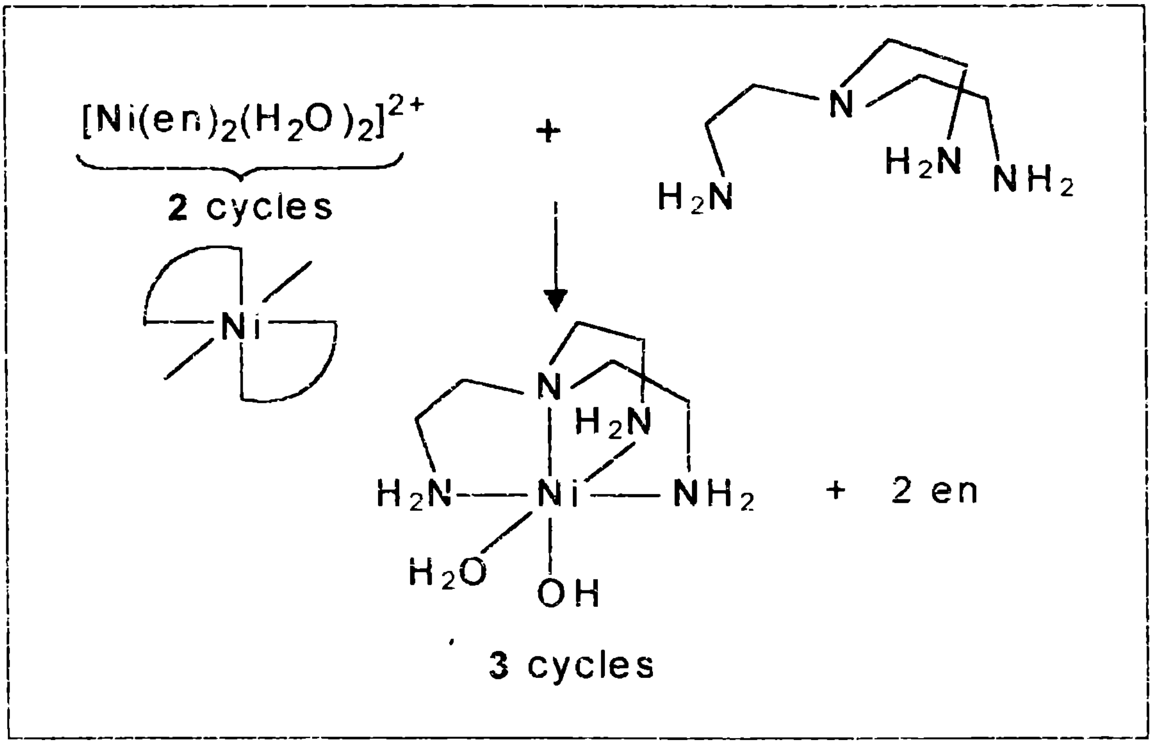
ce qui sgnifie que, pour des complexes caractérisés par le même centre métallique, le même nombre de cycles chélates et des cycles ayant le même nombre d'atomes, la *stabilité* suit, compte tenu de la nature des ligands, le suivant ordre croissant:

carboxylates < α-aminoacides < diamines

### ❍ *Nombre de cycles chélates*

La *stabilité* des complexes ayant des ligands polydentates *augmente* avec l'*augmentation* du *nombre des cycles* chélates.

Par exemple:



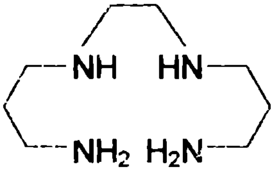
Le schéma ci-dessus reflète le fait que le composé du nickel (II) avec le ligand tétradentate *tris-2-aminoéthylèneamine*, contenant *trois* cycles chélates, est plus stable que celui (ayant seulement *deux* cycles chélates) dans lequel quatre des six positions de coordination du Ni (II) sont satisfaites par deux molécules de *1,2-diaminoéthane*.

Les paramètres thermodinamiques associés à la formation du complexe avec le ligand tétradentate sont:

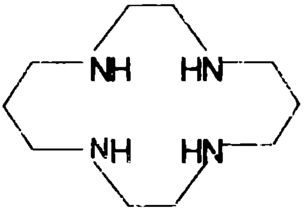
| TΔ*S* (298K)kJ/mol | Δ*H* (kJ/mol) | Δ*G* (kJ/mol) | *log* β |
|---|---|---|---|
| 27,3<br>(2 particules → 3 particules) | 13,0 | **-14,3** | 1,88 |

### ○ *L'effet de macrocycle*

Les complexes ayant un *ligand cyclique polydentate* seront *beaucoup plus stables* que ceux formés par le même centre métallique avec des ligands non-cycliques comparables. Par exemple, pour les deux ligands suivants:



**L₁** (trien)
(1,4,7,10-tétraazadécane)



**L₂** (cyclam)
(1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane)

Les réactions du $Zn^{2+}$ en milieu aqueux avec les deux ligands sont du type:

$$Zn^{2}{}_{(aq)} + L_{1(2)} \rightarrow [ZnL_{1(2)}]^{2+}{}_{(aq)}$$

Les paramètres thermodinamiques caractérisant ces deux réactions sont présentés dans le tableau VIII.3.

Tableau VIII.3. Paramètres thermodinamiques pour la formation des complexes du $Zn^{2+}$ avec les ligands $L_1$, $L_2$.

| | $L_1$ | $L_2$ |
|---|---|---|
| log *K* | 11,25 | 15,34 |
| ΔH° (kJ/mol) | 44,40 | 61,90 |
| ΔS° (kJ/mol) | 66,50 | 85,80 |

On observe que la stabilité est la plus élevée dans le cas du complexe formé avec le ligands macrocyclique $L_2$ (la valeur log *K* est avec 4,09 unités plus grande).

L'effet stabilisant du macrocycle est justifié, à la fois, par des facteurs enthalpiques et entropiques, leur contribution diffèreant d'un cas à l'autre.

## Compatibilité entre la nature de l'ion métallique et celle des atomes donneurs des ligands

Les observations expérimentales ont mis en évidence la *préférence de certains ions métalliques pour certains ligands*.

Par exemple, compte tenu de *l'affinité pour les anions halogénure*:

- ✓ Al, Sr, Th, Ca, Mg forment des combinaisons stables avec l'anion fluorure;
- ✓ Hg(II), Pt(II), Ag(I), Ir(III) forment des combinaisons stables avec les halogénures lourds;
- ✓ les valeurs des constantes de stabilité *K* des complexes du Fe(III) avec les anions halogénure suivent l'ordre décroissant:

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

- ✓ dans le cas de Hg(II) l'ordre décroissant des valeurs des constantes de stabilité des halogénocomplexes est opposé:

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

Rappelos que les atomes donneurs des ligands appartiennent, le plus fréquemment, aux groupes *15,16,17;* une différence significative a été observée entre la capacité coordinative du premier élément (*N, O, F*) par rapport au reste de chacun de ces groupes.

Soulignons aussi que les interactions des centres métalliques avec les ligands peuvent être traitées dans les termes des interactions du type *donneur – accepteur* entre une *base de Lewis* (le *ligand*) et un *acide de Lewis* (le *métal*).

Ajoutons que selon Mulliken, dans les termes du *modèle des orbitales moléculaires*:

- ✓ une *base* est un composé utilisant dans l'interaction avec une autre espèce une *orbitale moléculaire occupée*, *liante* ou *non-liante*, d'énergie relativement *élevée* (HUMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*);
- ✓ un *acide* est un composé utilisant une *orbitale moléculaire vacante*, *non-liante* ou *anti-liante*, d'énergie relativement *basse* (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Sur ces bases, les nombreuses observations expérimentales ont conduit à la suivante *classification des centres métalliques* (proposée, en 1968, par Ahrland, Chatt et Davies):

| Ions métalliques **acides** (accepteurs d'électrons) | |
|---|---|
| de classe **a** | de classe **b** |

Selon cette classification:

- *Les acides* de *classe* **a** sont les ions métalliques qui forment des *composés stables* avec des atomes donneurs occupant les *premières positions* dans les groupes *15,16,17,* respectivement avec des *bases* de *classe* **a**.
- *Les acides de classe* **b** sont ceux qui forment des *composés stables* avec des éléments *plus lourds* des groupes *15,16,17,* qui sont des *bases* (donneurs d'électrons) de *classe* **b**.

*La théorie généralisée des acides et des bases* (Pearson, 1963) relie les observations expérimentales à des particularités structurales; en extrapolant les conclusions sur toutes les espèces considérées des acides et des bases (suivant les définitions de Lewis et Mulliken), cette théorie propose les concepts *"acides durs / mous" et "bases dures / molles"* (*HSAB, Hard / Soft Acids / Bases*); les critères de classification concernent les facteurs suivants:

- ✓ taille (rayon);
- ✓ charge (degré d'oxydation);
- ✓ structure électronique;
- ✓ nature des groupements attachés.

Ainsi, suivant ces critères, les caractéristiques des ces catégories sont:

| Ions métalliques | |
|---|---|
| Acides de classe **a** (*durs*) | Acides de classe **b** (*mous*) |
| - petite taille;<br>- charge élevée;<br>- dans le cas des métaux du type *d*: degré d'oxydation élevé (nombre réduit d'électrons *d*) | - volumineux;<br>- faiblement chargés;<br>- pour les métaux du type *d*: degré d'oxydation bas (grand nombre d'électrons *d*) |

| Ligands | |
|---|---|
| Bases de classe **a** (*dures*) | Bases de classe **b** (*molles*) |
| - petite taille;<br>- électronégativité élevée;<br>- très peu polarisables;<br>- très résistantes à l'oxydation. | - volumineuses;<br>- faible électronégativité;<br>- facilement polarisables;<br>- facilement oxydables. |

À partir de ces critères de classification on peut faire les remarques suivantes en ce qui concerne le *caractère acide des métaux*:

- La répartition des métaux en fonction de leur caractère acide peut être synthétisée en première instance comme dans le tableau VIII.4:

*Tableau VIII.4*. Classification des centres métalliques suivant leur caractère acide.

| Caractère | Catégories de métaux |
|---|---|
| Acides de classe **a** | Métaux dans leurs degrés d'oxydations usuels:<br>➢ bloc *s*;<br>➢ métaux de transition profonde (bloc *f*);<br>➢ dans le bloc *d*:<br>✓ groupes 3, 4, 5 entièrement;<br>✓ $Cr^{3+}$, Cr(VI), $MoO^{3+}$, $WO_4^{2-}$;<br>✓ $Mn^{2+}$, Mn (VII);<br>✓ $Fe^{3+}$, $Co^{3+}$; $Zn^{2+}$<br>➢ dans le bloc *p*: groupe 13 (sauf Tl), Sn. |
| Acides de classe **b** | Métaux à l'état élémentaire<br>Métaux dans des degrés d'oxydation positifs:<br>➢ dans le bloc *d*: $Cu^+$, $Pd^{2+}$, $Pt^{2+}$, $Pt^{4+}$, $Cu^+$, $Ag^+$, $Au^+$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Hg_2^{2+}$<br>➢ dans le bloc *p*: Tl |
| Acides intermédiaires | Dans le bloc *d*: $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ru^{3+}$, $Rh^{3+}$, $Os^{3+}$, $Ir^{3+}$<br>Dans le bloc *p*: $Sn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Sb^{3+}$, $Bi^{3+}$ |

- En ce qui concerne les ligands, une répartition suivant leur caractère basique relève quelques exemples présentés dans le tableau VIII.5.

*Tableau VIII.5*. Exemples de ligands classifiés selon leur caractère basique.

| Caractère | Catégories de ligands |
|---|---|
| Bases de classe **a** | $NH_3$, $RNH_2$, $N_2H_4$<br>$H_2O$, $HO^-$, $O^{2-}$, $RO^-$, $RCOO^-$, $CO_3^{2-}$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$, $ClO_4^-$,<br>$F^-$, $Cl^-$ |
| Bases de classe **b** | $CO$, $CN^-$, $RNC$, $SCN^-$, $R_3P$, $(RO)_3P$, $R_3As$, $R_2S$, $RS^-$, $S_2O_3^{2-}$, $I^-$ |
| Bases intermédiaires | $C_6H_5NH_2$, py, $N_3^-$, $N_2$, $NO_2^-$, $SO_3^{2-}$, $Br^-$ |

L'importance essentielle de la théorie HSAB consiste dans le *principe de Pearson*, concernant les *préférences chimiques* des espèces qui peuvent être cataloguées comme *acides* et *bases*, respectivement la *stabilité* des composés ainsi formés.

L'illustration schématique du *principe de Pearson* est la suivante:

$$\boxed{\mathbf{A_{(a)}B_{(b)} + A'_{(b)}\,B'_{(a)} \rightarrow A_{(a)}B_{(a)} + A'_{(b)}\,B'_{(b)}}} \qquad \textit{(VIII.18)}$$

où: A, A': acides; B, B': bases;

(a): de classe **a** (durs/dures); (b): de classe **b** (mous/molles)

La signification de la relation *(VIII.18)* se traduit sur deux plans:

- Sur le plan de la *réactivité*:
  - ➢ Les *acides durs* (de classe **a**) réagissent *préférablement* avec les *bases dures* (de classe **a**).
  - ➢ Les *acides mous* (de classe **b**) réagissent *préférablement* avec les *bases molles* (de classe **b**).
- Sur le plan de la *stabilité*:
  - ➢ Les composés formés à partir d'un acide et d'une base de *même classe* ($A_{(a)}B_{(a)}$, respectivement $A_{(b)}\,B_{(b)}$) sont *stables*.
  - ➢ Les composés formés à partir d'un acide et d'une basse de *classe différente* ($A_{(a)}B_{(b)}$, respectivement $A_{(b)}\,B_{(a)}$) sont *moins stables*.

Dans les termes de ce principe (dont la valabilité, dans le cas des composés complexes, est pratiquement générale) on peut conturer les *tendances* suivantes:

- ¤ Les acides et les bases de *classe* **a** sont ceux ayant une aptitude marquée pour la formation des liaisons *essetiellement ioniques*; par conséquent, la stabilité des composés du type *acide de classe* **a** – *base de classe* **a** ($A_{(a)}B_{(a)}$) est assurée par des *interactions essentiellement ioniques*.
- ¤ Les acides et les bases de *classe* **b** ont l'aptitude de former des liaisons *prédominant covalentes*; par suite, dans le cas des composés du type $A_{(b)}$ $B_{(b)}$ la stabilité est assurée par des *interactions essentiellement covalentes*.
- ¤ Lorsque l'acide de classe **b** est un métal de transition ayant plus de six électrons *d* dans la couche de valence, une contribution notable dans la stabilité des composés revient aux liaisons *π-rétrodatives*, M→L.
- ¤ Les composés du type $A_{(a)}B_{(b)}$ respectivement $A_{(b)}$ $B_{(a)}$ ont une *faible stabilité* parce que les manières d'interaction préférées des deux parténaires (l'acide et la base) sont différentes.

Remarques:

- ➢ Le caractère d'*acide* / de *base* de *classe* **a** / de *classe* **b** est, *en première instance*, une *aptitude intrinsèque* des espèces chimiques concernées; toutefois, ce caractère peut être interprété aussi comme un conséquence des interactions mutuelles avec les parténaires, c'est-à-dire qu'il est aussi la *conséquence* des certains *facteurs extrinsèques*.
- ➢ Un métal donné peut présenter un caractère acide différent compte tenu de son degré d'oxydation; ainsi, dans le cas de manganèse:

| Degré d'oxydation | Caractère acide |
|---|---|
| Mn (-I, +I) | très mou, classe **b** |
| Mn (+II) | dur, classe **a** |
| Mn (IV - VII) | intermédiaire |

- ➢ Compte tenu de la nature des atomes donneurs les plus fréquents, les stabilités des composés dont les centres métalliques sont des acides de *classe* **a** / *classe* **b** suivent les ordres:

| Centres métalliques | Caractère d'acide de classe **a** | Caractère d'acide de classe **b** |
|---|---|---|
| Stabilité des complexes en fonction de la nature des atomes donneurs des ligands | $F > Cl > Br > I$<br>$O \gg S > Se > Te$<br>$N \gg P > As > Sb$ | $F < Cl < Br < I$<br>$O \ll S < Se < Te$<br>$N \ll P < As < Sb$ |

➢ Les ligands qui transfèrent de charge négative à l'ion métallique favorisent le caractère d'acide de *classe* **b** de celui ci (en réduisant la charge réele sur le cation). Par exemple:

✓ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ - caractère de *classe* **a**;

✓ $[Co(CN)_5]^{2-}$ - caractère de *classe* **b**.

➢ Les ligands ont un comportement "symbiotique" – c'est-à-dire que les ligands de même classe ont la tendance de se grouper dans la sphère de coordination du même centre métallique.

Par exemple:

✓ parmi les halogènopentamines du Co(III), $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ est plus stable que $[Co(NH_3)_5I]^{2+}$;

✓ dans la série $[Co(CN)_5X]^{3-}$ le plus stable est $[Co(CN)_5I]^{3-}$, $[Co(CN)_5F]^{3-}$ étant inconnu;

✓ l'atome donneur utilisé par le ligand anionique ambidentate $NCS^-$ dans des réactions du type $[CoL_5]^{n+\ (n-)}$ + $NCS^-$, l'azote ($\mathit{N}CS^-$), respectivement le soufre ($\mathit{S}CN^-$) sera déterminé par le cararctère de *classe* **a**, respectivement de *classe* **b** des ligands L:

$$[Co(NH_3)_5]^{3+} + \mathit{N}CS^- \rightarrow [Co(NH_3)_5\mathit{N}CS]^{2+}$$

$$[Co(CN)_5]^{2-} + \mathit{S}CN^- \rightarrow [Co(CN)_5\mathit{S}CN]^{3-}$$

♦ Observons que les ions métalliques les plus fréquemment rencontrés dans les composés de coordination: $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ font partie de la catégorie des centres métalliques dont le caractère acide est *intermédiaire*.

Vers le fin des années '40 Irving et Williams investigaient l'effet de la nature des ions métalliques sur la stabilité des combinaisons complexes. Il ont observé que, pour un ligand donné, dans une série de composés similaires des ions divalents Mn, Fe ,Co, Ni, Cu, Zn les magnitudes des constantes de stabilité suivent l'ordre:

$$\boxed{\mathbf{Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn}} \qquad (VIII.19)$$

Un tel ordre correspond à une ***série Irving – Williams***.

Dans la figure VIII.3. est représentée graphiquement, pour la série formée des ions divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, la variation des constantes de stabilité associées aux réactions *(VIII.20)*

$$[M(H_2O)_6]^{2+} + (LL) \rightarrow [M(LL)(H_2O)_4]^{2+\,(0)} + 2H_2O \qquad (VIII.20)$$

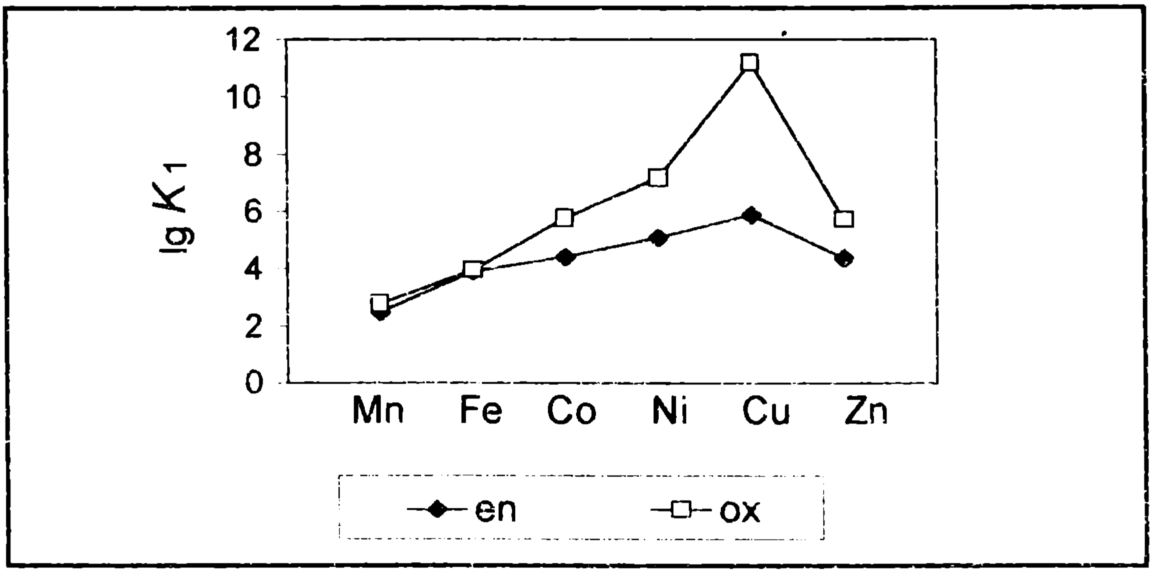


*Figure VIII.3.* Variation des valeurs log $K_1$ avec la nature de l'ion métallique dans une série d'ions de transition divalents.

- La question qui se pose est si on peut interpréter ces observations expérimentales dans les termes des effets mentionnés ci-dessus (stabilisation en champ cristallin, formation de chélates etc).

Les valeurs dont la variation est représentée dans la figure VIII.3. concernent des constantes de stabilité $K_1$ pour des complexes du type *"haut spin"*. La variation reflète certaines propriétés simples des cations métalliques:

➢ Premièrement, la variation des constantes $K_1$ suit l'évolution des *rayons ioniques* de ces centres métalliques:

  ✓ au fur et à mesure que ces rayons diminuent, la magnitude des interactions métal – ligand augmente et la stabilité des complexes augmente aussi;

  ✓ la diminution des valeurs log $K_1$ vers le fin de la série est associée avec l'augmentation des rayons ioniques.

- ➢ La deuxième corrélation qui peut être analysée est celle avec *l'énergie de stabilisation en champ cristallin* (ESCC) associée à la configuration électronique de l'ion métallique; normalement, des valeurs ESCC élevées sont associées avec des stabilités élevées des complexes correspondants.

Ces deux corrélations sont présentées dans la figure VIII.4.

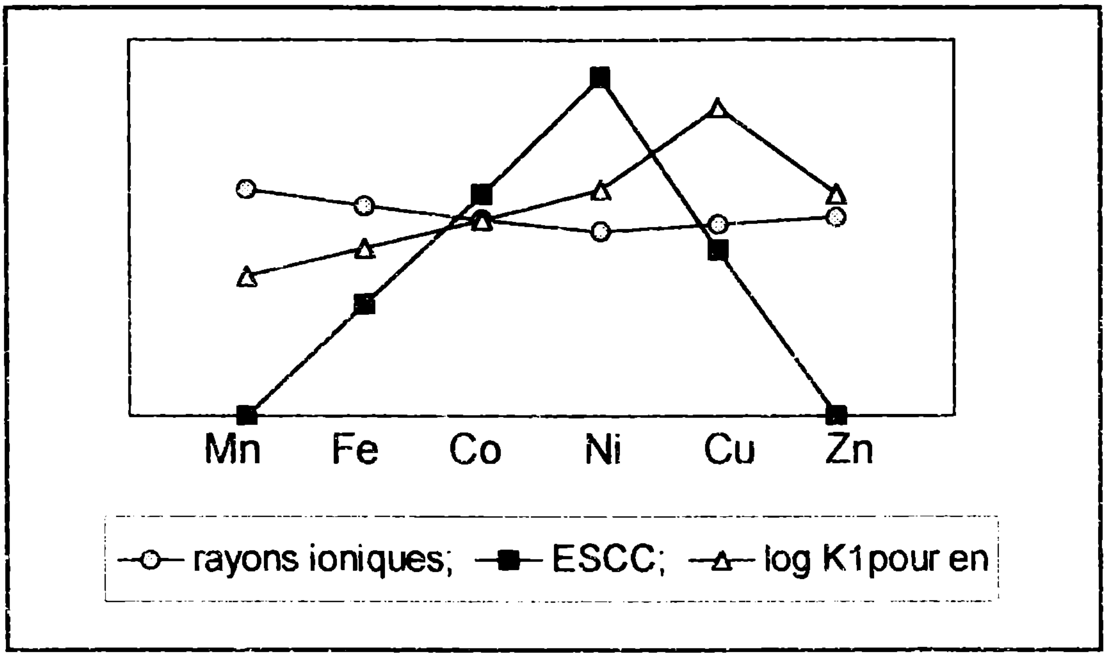


*Figure VIII.4.* Corrélation des rayons ioniques et des valeurs ESCC avec les valeurs log $K_1$ pour les complexes des certains ions $M^{2+}$ avec 1,2-diaminoéthane.

Toutefois, les deux facteurs considérés ci-dessus (rayons ioniques et ESCC) indiquent une *stabilité maximale* pour le complexe du $Ni^{2+}$, pendant que, expérimentalement, le plus stable est le complexe de $Cu^{2+}$.

- Une justification satisfaisante doit tenir compte de l'évolution des constantes $K_2$ et $K_3$ de ces complexes avec des ligands bidentates.

- ➢ Généralement, la variation des constantes $K_2$ est parallèle avec celle des constantes $K_1$.
- ➢ La variation des valeurs des constantes $K_3$ est différente.

Dans la figure VIII.5. sont présentées des valeurs log $K_3$ pour les complexes des métaux formant cette série avec 1,10-phénantroline et 1,2-diaminoéthane. Les réactions correspondantes sont du type *(VIII.21)*:

$$[M(H_2O)_6]^{2+} + 3(LL) \rightarrow [M(LL)_3]^{2+} + 6H_2O \qquad (VIII.21)$$

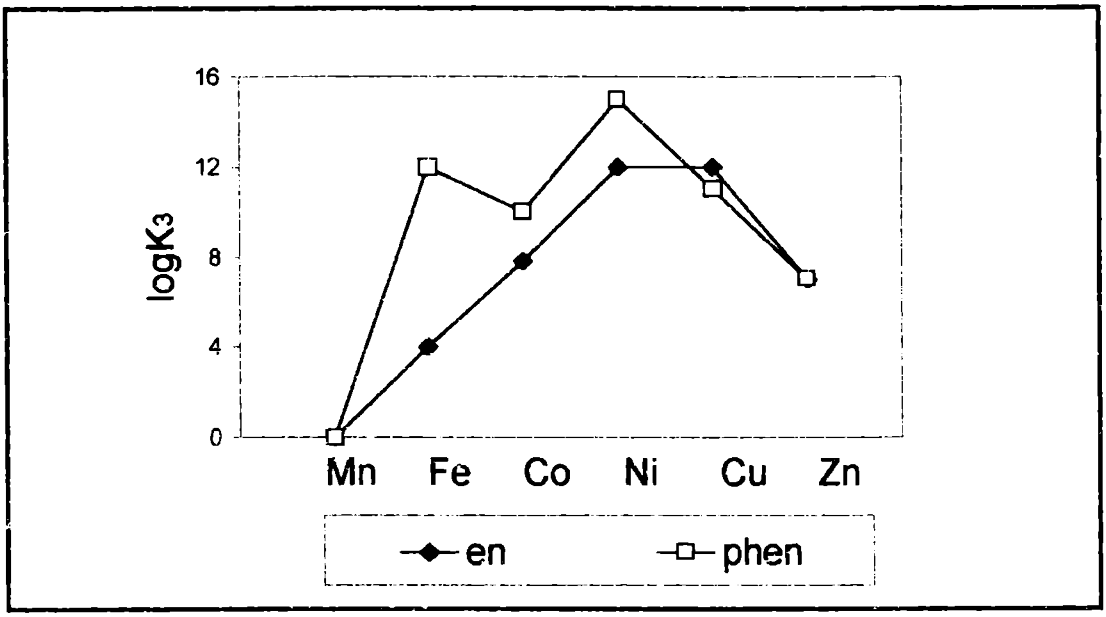


*Figure VIII.5*. Évolution des valeurs log $K_3$ pour la formation des complexes $[M(LL)_3]^{2+}$, (LL) = 1,10-*phen*, *en* dans une série de ions de transition $M^{2+}$.

➢ La première observation qu'on peut faire est la relative *déstabilisation* des complexes $[Cu(LL)_3]^{2+}$ par comparaison avec la stabilisation marquée illustrée dans la figure VIII.4.

Cette différence entre les positions occupées par les valeurs log $K_1$ respectivement log $K_3$ des composés du cuivre (II) dans la série des complexes avec 1,2-diaminoéthane peut être justifiée ainsi:

Les ions $Cu^{2+}$ ont une configuration $d^9$; les complexes octaédriques dont le centre métallique a une telle configuration présentent une *distorsion* de la symétrie octaédrique régulière.

L'effet s'appele *distorsion Jahn-Teller* et il a comme conséquence le fait que les six liaisons métal-ligand ne sont pas équivalentes; dans le cas des complexes du $Cu^{2+}$ la distorsion typique est la suivante:

- ✓ quatre de ces liaisons, situées dans le même plan, sont plus fortes, c'est-à-dire plus courtes;
- ✓ les autres deux, axiales, sont plus faibles, donc plus longues.

C'est la justification réele de la position du cuivre (II) dans la série Irving-Williams:

- ✓ Lorsqu'on considère le remplacement de *quatre molécules d'eau* avec des ligands plus forts, il est à attendre que les liaisons Cu-L formées par ces nouveaux ligands soient plus fortes.

Le résultat de l'effet Jahn-Teller est que les liaisons métal-ligand seront plus fortes qu'on peut attendre considérant les "rayons ioniques isotropiques" du Cu(II).

✓ Lorsqu'on remplace les *deux dernières molécules d'eau*, les liaisons métal-ligand ainsi formées seront considérablement plus faibles qu'on peut attendre dans l'acception que les six liaisons seraient équivalentes.

Ce phénomène peut être observé clairement lorsqu'on considère les constantes séquentielles de stabilité dans la formation des amino-complexes du cuivre (II): la formation du pentamine et celle de l'hexamine sont vraiment très défavorables: l'addition d'un excess de solution très concentrée d'ammoniaque aux solutions aqueuses de sulfate de cuivre (II) a comme résultat la formation de la solution bien connue, bleue intense, contenant les ions $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, plutôt que les ions $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$.

Cette dernière observation est soutenue par la comparaison des valeurs séquentielles log $K_n$ des amino-complexes de Cu(II) et Ni(II) (tableau VIII.6):

*Tableau VIII.6*. Constantes de stabilité des amino-complexes de Ni(II) et Cu(II).

| $M^{2+}$ | log $K_1$ | log $K_2$ | log $K_3$ | log $K_4$ | log $K_5$ | log $K_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni | 2,8 | 2,2 | 1,7 | 1,2 | 0,70 | 0,03 |
| Cu | 4,2 | 3,5 | 2,9 | 2,1 | -0,52 | - |

Dans le tableau VIII.6. on observe que:

- les valeurs log $K_1$, log $K_2$, log $K_3$, log $K_4$ suivent l'évolution (Ni-Cu) donnée par la série Irving-Williams, les complexes du C(II) étant plus stables que ceux du Ni(II);
- dans le cas des valeurs log $K_5$ et log $K_6$ on constate une inversion, les complexes du Ni(II) étant considérablement plus stables que ceux du Cu(II); en effet, la valeur log $K_6$ pour le système Cu(II)-$NH_3$ ne peut être pas mesurée en milieu aqueux.

La déstabilisation du cinquième et celle du sixième ligand liés à cuivre (II) est illustrée aussi, en considérant, dans la série Mn(II) (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), les valeurs log $K_1$, log $K_2$, log $K_3$ dans le cas des complexes correspondants avec 1,2-diaminoéthane (figure VIII.6):

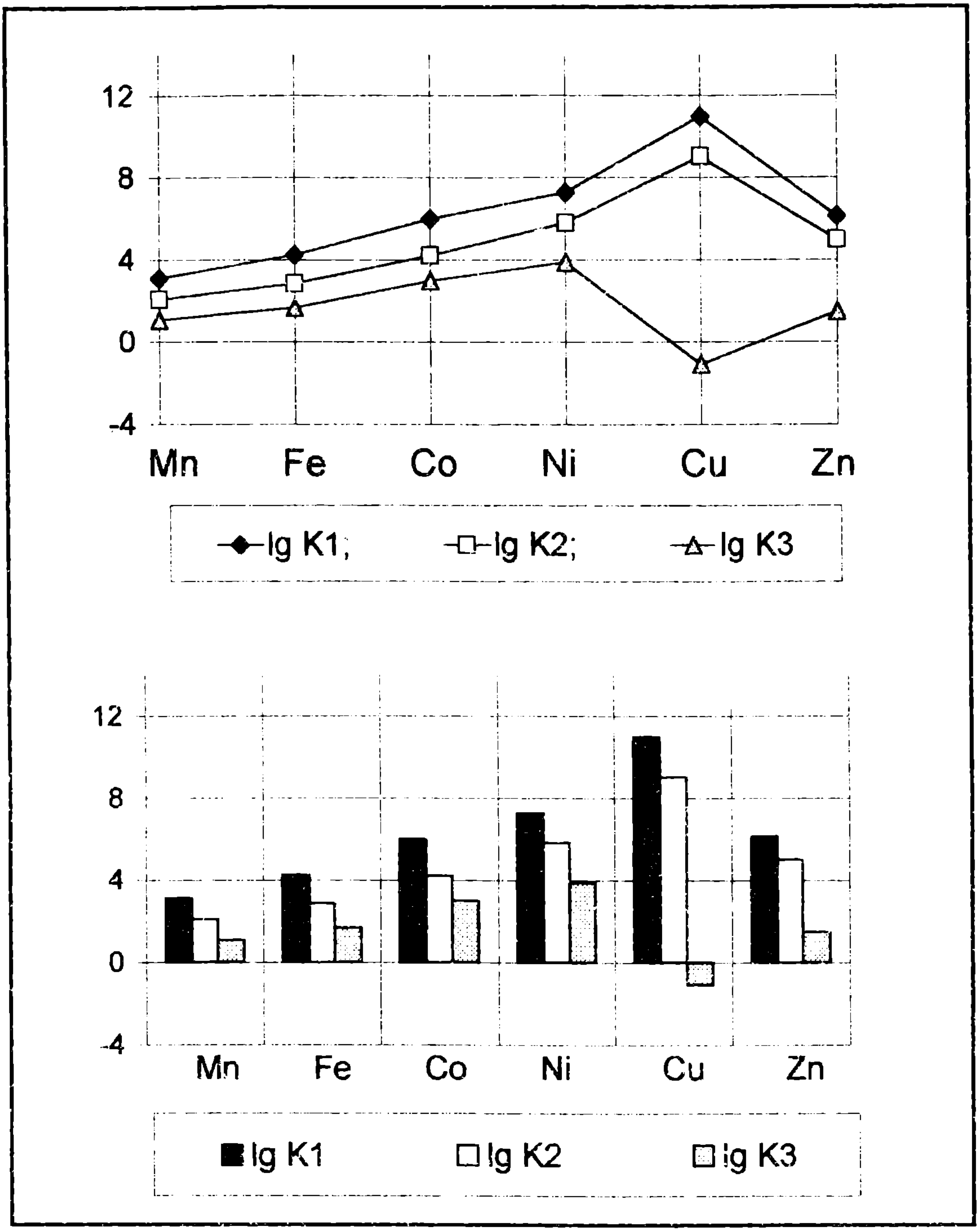


*Figure VIII.6*. Constantes de stabilité pour la formation des complexes 1:1, 1:2 et 1:3 avec 1,2-diaminoétahane.

Observons que:

✓ les valeurs log $K_1$, log $K_2$ suivent l'ordre indiquée par la série Irving-Williams;

✓ les valesurs log $K_3$ suivent les tendances déterminées par l'évolution des rayons ioniques et des ESCC mentionnées ci-dessus.

➢ En revenant à la figure VIII.5. on observe que les valeurs log $K_3$ associées aux complexes avec 1,10-*phen* suivent assez étroitement les tendances d'évolution des rayons ioniques et des énergies de stabilisation en champ cristallin.

La seule *exception* est remarquée dans le cas du fer (II), dont la stabilité apparaît anormalement *élevée*.

Ce fait peut être facilement justifié étant donné que 1,10-*phen* est un *ligand de champ très fort*; les conséquences sont:

- ✓ le cation $[Fe(phen)_3]^{2+}$ est du type "*bas spin*";
- ✓ le centre métallique Fe (II) du type "*bas spin*" est *moins volumineux* que son analogue du type "*haut spin*" (0,61 Å par comparaison à 0,78 Å);
- ✓ par suite, la valeur ESCC associée dans le cas "*bas spin*" sera considérablement plus élevée (24 *Dq* par comparaison à 4*Dq*).

En conclusion:

La stabilité des composés complexes est la conséquence d'un *bilan de plusieurs factéurs*; bien que le rôle de *l'énergie de stabilisation en champ cristallin* est assez important, suivant le cas, d'autres facteurs peuvent être décisifs dans le contrôle de la structure et de la thermodinamique de ces composés.

La stabilité thermodinamique des composés complexes n'est pas nécessairement corrélée avec leur stabilité cinétique; des composés remarquablement stables peuvent subir certaines réactions chimiques très rapides.

# IX.

# RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS DE COORDINATION

La chimie des composés de coordination implique des processus pendant lesquels: des ligands sont coordinés au centre métallique, des ligands sons changés ou éliminés, la sphère de coordination est réarrangée, le centre métallique peut être le siège des réactions d'oxydo-réduction, les ligands peuvent être le siège des équilibres protiques, ou la réactivité des ligands est changée par coordination.

Une vraie appréciation de la chimie des composés complexes exige la connaissance des *mécanismes* des leurs réactions. Les complexes relativement simples discutés dans ce chapitre peuvent représenter des modèles qui reflètent les caractéristiques les plus importantes de ces mécanismes.

- Le *modèle* utilisé pour justifier et prédire les *mécanismes* des réactions chimiques est un *modèle cinétique* qui a été développé à partir de la *théorie de l'état de transition*.

Rappelons que dans les termes de ce modèle:

- ✓ une réaction implique la *collision* des réactants ayant une *énergie suffisante* pour former le *complexe activé* (ou l'*état de transition*);
- ✓ durant la transformation *réactants → produits* l'énergie cinétique est convertie en énergie potentielle par *affaiblissement* (élongation) des certaines liaisons, *formation partielle* d'autres liaisons, *distorsions moléculaires* etc; les processus réels qui ont lieu dépendent du type particulier de réaction;
- ✓ l'espèce d'*énergie potentielle maximale* résultant de ces processus est l'*état de transition*; l'existence de cet état est généralement trop courte pour permettre son obsevation par voie directe; tous les processus *énergétiquement défavorisés* ont lieu *avant* que cet état de transition soit atteint;

- ✓ l'état de transition une fois atteint, les atomes vont se réarranger avec la *formation des espèces plus stables*: les vieilles liaisons seront *complètement rompues*, celles nouvelles seront complètement formées et un réarrangement moléculaire se produira, ayant comme résultat un arrangement plus stable (rlâchement);
- ✓ une réaction se passant en plusieurs étapes implique un état de transition pour chacune de ces étapes;
- ✓ l'évolution de *certaines réactions* passe par un état correspondant à une *faible dépression de l'énergie potentielle*, associée à un arrangement ayant une *stabilité très faible* – un *intermédiaire*; bien que ces intermédiares représentent des points de relatif minimum dans l'évolution de la réaction, le plus souvent leur temps de vie est aussi insuffisamment long pour être détectés par voie directe.

Dans la figure IX.1. sont représentés les profiles des réactions pour des systèmes *sauf* (**a**) et *avec un intermédiaire* (**b**); dans ces diagrammes est représentée la variation de l'énergie potentielle ($E_p$) en fonction de la coordonnée de réaction (celle-ci représentant les modifications concernant les liaisons rompues et formées).

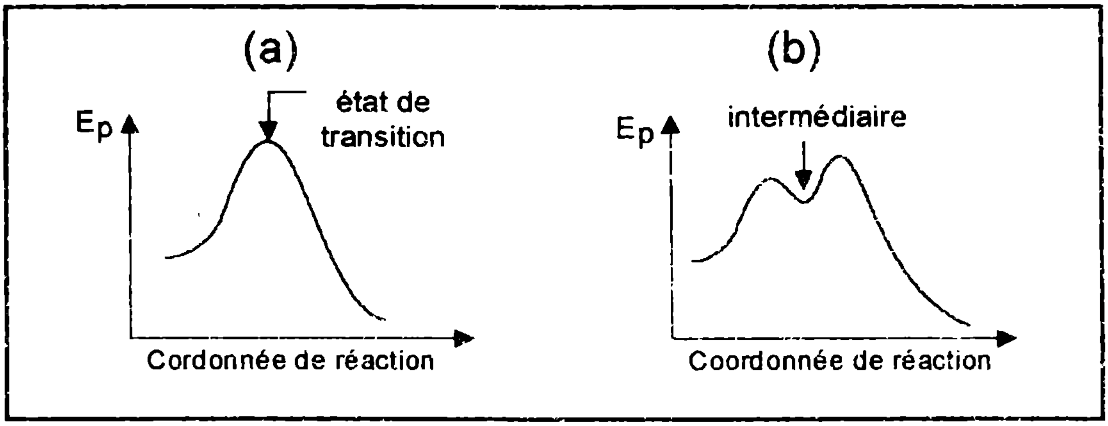


*Figure IX.1*. Profiles de réactions avec (**a**) / sans (**b**) intermédiaire.

- *Le principe de la réversibilité microscopique* est extrêmement important dans les études des mécanismes de réaction; dans le termes de ce principe *les deux sens* de la réaction (→ et ←) ont des *vitesses égales*.

- A ce point, remarquons que de nombreux aspects concernant les processus dont le sujet sont des composés complexes sont plutôt sous l'influence de la *vitesse relative* des réactions que sous celle des équilibres thérmodinamiques.

La vitesse d'une réaction chimique est déterminée par l'énergie nécessaire pour franchir la *barrière d'activation*:

- ✓ lorsque une telle barrière est haute, un petit nombre de molécules des réactants auront l'énergie suffisamment élevée (à une température donnée) pour la franchir et la vitesse de la réaction sera faible;
- ✓ les réactions rapides sont celles caractérisées par des énergies d'activation basses.

- À l'égard des réactions qu'ils subissent, il est *convenable* de partager les composés complexes en deux catégories, *labiles* et *inertes* (bien qu'une telle manière de les classifier est assez imparfaite).

La description d'un complexe comme *labile* ou *inerte* est empirique, étant basée sur le *temps typique nécessaire pour l'avancement d'une réaction en compétition*.

Dans ce qui suit c'est la suggestion de Taube qui sera adoptée; cette suggestion concerne notamment les réactions de substitution mais elle peut être étendue sur tous les types de réactions que les composés complexes subissent:

- ✓ si la transformation du complexe est *complète* en *moins d'un minute* (à 298K, concentrations des réactants 0,1M) le complexe sera dit *labile*;
- ✓ un intervalle de temps nécessaire pour la transformation complète dépassant largement un minute (pouvant être beaucoup plus large) caractérise un complexe *non-labile* ou *inerte*.

Notons ici deux aspects ayant un caractère de généralité:

- ➢ Les propriétés de *labilité* ou *inertie* des composés complexes ne sont pas nécessairement correlées avec la stabilité thermodinamique;
  - ✓ ainsi, les complexes inertes ne sont pas nécessairement stables du point de vue thermodinamique par rapport à la réaction considérée;
  - ✓ symétriquement, des complexes thermodinamiquement stables subissent souvent des réactions très rapides.
- ➢ Les propriétés de *labilité* ou *inertie* sont largement associées à *certains ions métalliques* dans des *degrés d'oxydations particuliers*.

  Par exemple, les complexes de cobalt (III), chrome (III) et ceux de la majorité des métaux appartenat aux séries de transition *4d* et *5d* sont généralement inertes.

Une classification des réactions chimiques des composés de coordination est présentée dans le schéma suivant (figure IX.2):

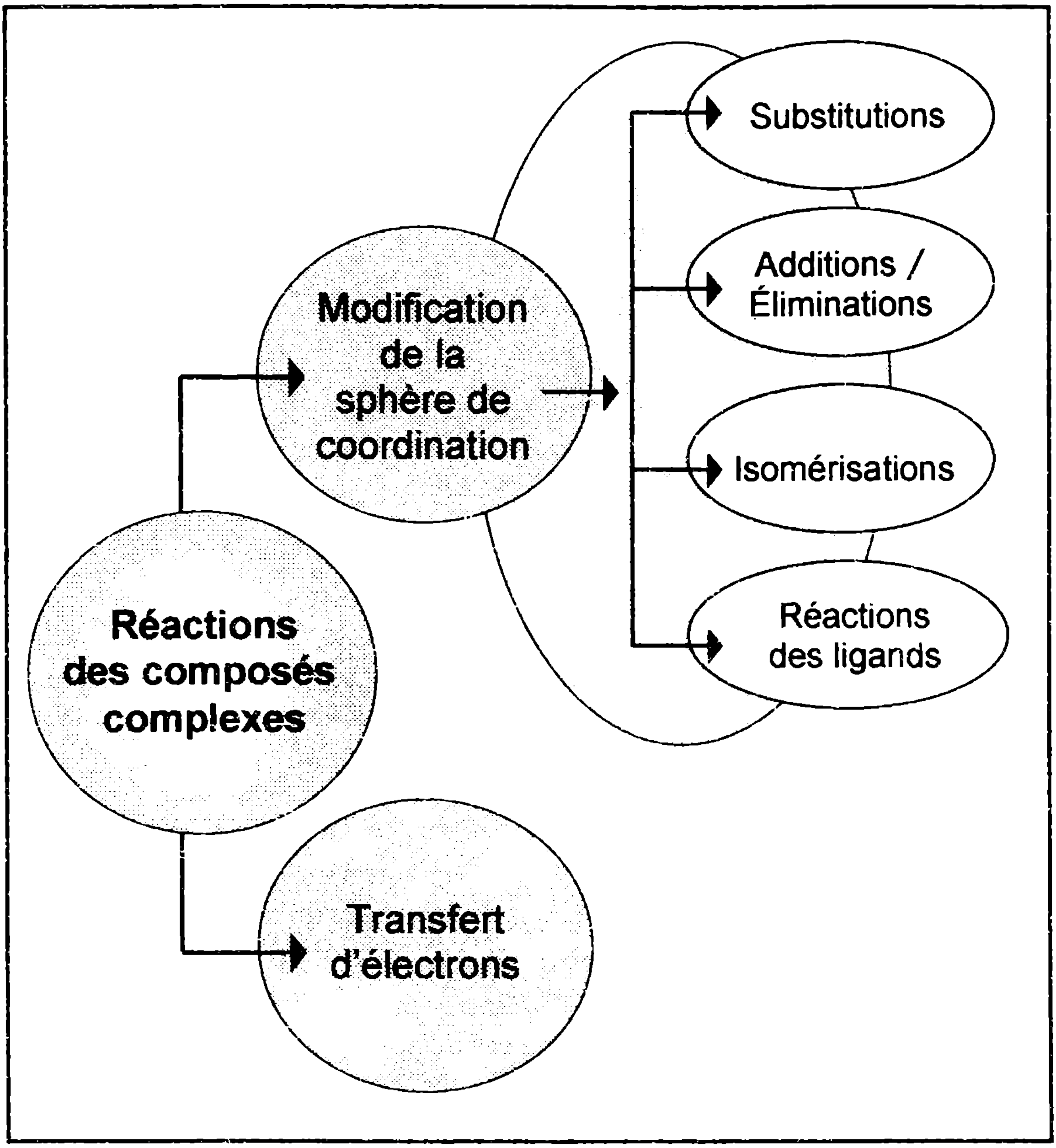

Réactions des composés complexes
Modification de la sphère de coordination
Transfert d'électrons
Substitutions
Additions / Éliminations
Isomérisations
Réactions des ligands

*Figure IX.2*. Classification des réactions des composés complexes.

Dans ce qui suit seront discutés les aspects les plus significatifs de ces réactions.

### ⊟ *Réactions de substitution*

Ce type de réactions, impliquant *le remplacement d'un ligand par un autre*, est parmi les plus communs dans la chimie des composés complexes. L'équation générale de ce type de réaction est *(IX.1)*:

$$\boxed{[ML_n] + Y \rightarrow [ML_{n-1}Y] + L} \qquad (IX.1)$$

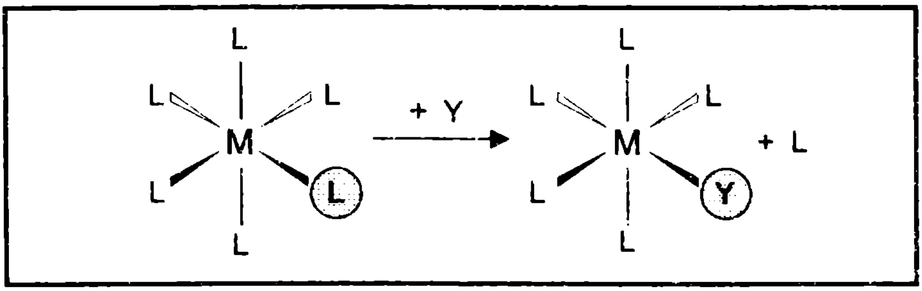


*Figure IX.3.* Substitution d'un ligand dans un complexe octaédrique.

◆ Les *vitesses* de ces réactions sont très différentes, les temps de demie-vie correspondants pouvant être à partir de plusieurs jours jusqu'à quelques microsecondes.

L'étude systématique d'un grand nombre de réactions a permis d'établir les *facteurs déterminant la réactivité* des composés complexes à l'égard les processus de substitution.

Parmi ces facteurs notons:

- ✓ nature de l'ion métallique (configuration électronique et degré d'oxydation);
- ✓ nature des ligands formant la sphère de coordination du complexe;
- ✓ nature des agents de substitution;
- ✓ milieu de réaction.

Les tendances générales observées expérimentalement sont les suivantes:

- Les complexes ayant des ions métalliques dont la configuration est: $d^3$ (par exemple $Cr^{3+}$); $d^6$ ($Co^{3+}$ et, dans certaines réactions, $Fe^{2+}$); $d^8$ ($Ni^{2+}$) sont inertes; ces composés présentent la même inertie à l'égard d'autres types de réactions, tel le transfert d'électrons.

- Les complexes des ions métalliques $M^{3+}$ sont plus inertes que ceux des ions $M^{2+}$ correspondants.

- Les complexes du type *"bas spin"* sont généralement plus inertes que ceux du type *"haut spin"*.

  Cette différence est bien illustrée par certains complexes des ions $d^6$ $Fe^{2+}$ et $Co^{3+}$; par exemple:

  - ✓ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (*"bas spin"*, diamagnétique) est beaucoup plus inerte que $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (*"haut spin"*, paramagnétique);
  - ✓ $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (*bas spin*) est plus inerte que $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ (*haut spin*).

- Les complexes des ions métalliques appartenant aux séries *4d* et *5d* sont plus inertes que ceux des ions *3d*.

  Généralement, la réactivité des complexes du même type formés par des ions appartenant au même groupe de transition suit l'ordre décroissant:

  $$3d > 4d > 5d$$

  Cette évolution peut être corrélée avec l'augmentation du caractère de *classe* **b** des ions métalliques.

- Les complexes plans des ions $d^8$ *"bas spin"* (par exemple de $Ni^{2+}$) sont:
  - ✓ plus inertes que ceux ocatédriques des ions $d^8$ *"haut spin"*;
  - ✓ plus réactifs que les complxes octaédriques des ions $d^6$ *"bas spin"*, diamagnétiques (de $Fe^{2+}$ et $Co^{3+}$, par exemple).

Certaines de ces tendances sont représentées dans la figure IX.4, la réaction concernée *(IX.2)* étant la substitution d'une molécule d'eau dans des *aqua*-complexes octaédriques des ions métalliques $M^{2+}$et $M^{3+}$:

$$[M(H_2O)_6]^{2+/3+} + L \rightarrow [M(H_2O)_5L]^{n+} + H_2O \qquad (IX.2)$$

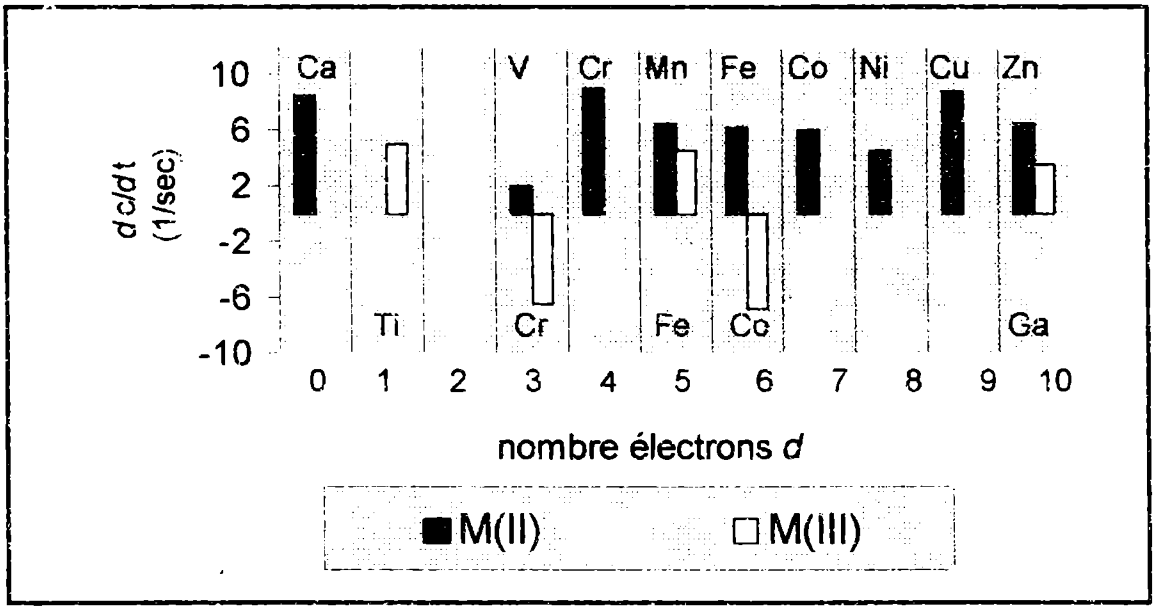


*Figure IX.4.* Constantes de vitesse de premier ordre pour la substitution d'une molécule d'eau dans des complexes $[M(H_2O)_6]^{2+/3+}$.

◆ Les complexes de chrome (III), cobalt (III), rhodium (III) et iridium (III) sont donc particulièrement inertes, leurs réactions de substitution durant souvent, dans des conditions relativement énergiques, plusieures heures ou même plusieures jours.

La majorité des études cinétiques ont été conduites sur de tels complexes; les raisons sont les suivantes:

✓ Les vitesses de reaction étant comparables aux celles de la chimie organique, les techniques développées pour ce domaine sont adéquates et accessibles; l'échelle de temps à partir de minutes jusqu'aux jours est compatible avec les techniques spectroscopiques, relativement lentes.

✓ La deuxième raison est associée à l'inertie des produits; si les produits sont non-labiles on peut obtenir des informations stéréochimiques importantes concernant l'évolution de la réaction.

Ainsi, l'étude des complexes du *cobalt (III) "bas spin"* ont relévé des aspects significatifs de la stéréochimie des reactions de substitution dans le cas des complexes *octaédriques*, tels que la nature des états de transition et des intermédiaires. C'est aussi le cas pour les réactions de substitution dans les complexes *plans-carrés* du *platine (II)* dont l'étude a permis d'établir certaines règles pour prévoir l'évolution stéréochimique des réactions.

Une justification de *l'inertie cinétique* des complexes $d^3$ du Cr (III) ou $d^6$ "bas spin" de Co (III), Rh (III) ou Ir (III) a été essayée dans les termes des *effets du champ cristallin*. Notons pourtant que, pour la plupart des réactions de subsitution on sait remarquablemet peu sur la nature de l'état de transition.

◆ *Les mécanismes des réactions de substitution* dans les composés complexes ont été, dans les dernières trente années, sujet de considérables études et débats; les mécanismes considérés comme *limite* concernent deux manières d'atteindre *l'état de transition*:

- Un premier tel mécanisme implique un processus *associatif* pendant lequel se forme un *intermédiaire* ou un *état de transition* avec l'*augmentation du nombre de coordination*; il est désigné *A* et il correspond, dans la chimie organique, au mécanisme $S_N2$:

$$\left.\begin{array}{lr} L_5MX + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} L_5MXY & (\text{lente}) \\ L_5MXY \overset{k_2}{\rightleftharpoons} L_5MY + X & (\text{rapide}) \end{array}\right\} \qquad (IX.3)$$

- Le deuxième mécanisme limite est l'un *dissociatif* (*D*), dans ce cas l'*état de transition* ayant un *nombre de coordination plus bas* que le complexe initiel (correspondant au mécanisme $S_N1$ dans la chimie organique):

$$\left.\begin{array}{lr} L_5MX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} L_5M + X & (\text{lente}) \\ L_5M + Y \overset{k_2}{\rightleftharpoons} L_5MY & (\text{rapide}) \end{array}\right\} \qquad (IX.3')$$

Ces deux mécanismes diffèrent par *l'importance relative* de la *formation de la liaison* avec le nouveau ligand, respectivement de la *rupture de la liaison* entre le centre métallique et le ligand à remplacer dans la formation de *l'état de transition*:

- ✓ le mécanisme *dissociatif* (*D*) assume comme dominante la *rupture* de la liaison entre le centre métallique et le ligand à remplacer; lorsque l'intermédiaire pentacoordine n'es pas détectable le mécanisme est dit $I_d$.
- ✓ dans le mécanisme *associatif* (*A*) c'est la *formation* de la liaison avec le nouveau ligand qui est considérée dominante; lorsque l'intermédiaire est non-détectable le mécanisme est dit $I_a$.

- Généralement, les mécnismes sont considérés du type *"interchange"*, la *formation* des nouvelles liaisons et la *rupture* des ligands à remplacer étant *concomitantes*.

◆ Dans leur étude classique concernant les mécanismes des réactions inorganiques, afin d'expliquer l'occurrence des complexes métalliques cinétiquement inertes, *Basolo et Perason* proposent un modèle basé sur la *théorie du champ cristallin*. Le raisonnement qu'ils proposent comporte les suivantes étapes:

- ≫ calculation des valeurs ESCC associées au complexe initiel (octaédrique) pour un ion métallique $d^n$ donné (les valeurs *Dq* étant déduites à partir des informations spectroscopiques effectives);
- ≫ considération des deux mécanismes limite, $I_a$ et $I_d$, conduisant à des intermédiaires ayant la coordinence *7*, respectivement *5*;

Par exemple, dans le *mécanisme dissociatif*, l'intermédiaire pentacoordiné peut avoir les géométries *pyramide carrée* ou *bipyramide trigonale*. L'énergie de stabilisation en champ cristallin de l'intermédiaire a été déterminée en assumant que *la magnitude globale du champ reste non-modifiée* en passant du complexe initiel à l'intermédiaire. Cette supposition peut être soutenue par l'ipothèse que l'effet déstabilisant associé à la diminution du nombre de coordination dans l'état de transition est compensé par un effet stabilisant; ces deux effets sont:

- ✓ l'effet *déstabilisant*: diminution de l'énergie totale de liaison comme conséquence de la diminution du nombre des liaisons métal-ligand;
- ✓ l'effet *stabilisant*: en obéissant au principe de l'électroneutralité, les ligands restants seront plus approchés du centre métallique, ce qui signifie des liaisons métal-ligand plus fortes.

Dans ces termes ont été calculées (en unités $\Delta_{oct}$) les *écartements énergétiques dans des champs cristallins de différentes géométries*.

La *différence* entre la valeur ESCC du complexe initiel et celle de l'intermédiare a été denommée *énergie d'activation en champ cristallin* (EACC); sa contribution spécifique à l'energie d'activation globale de la réaction de substitution est la suivante:

- ✓ une valeur EACC *positive* (diminution de l'énergie de stabilisation au passage du complexe initiel à l'intermédiaire) est associée à une *contribution supplémentaire à l'énergie d'activation globale du processus de substitution*;
- ✓ une contribution (EACC) *négative* correspond à une *diminution de l'énergie d'activation globale de la susbtitution*.

Dans la figure IX.5 sont représentés des diagrammes de séparation énergétique utilisés dans des calculations de ce type.

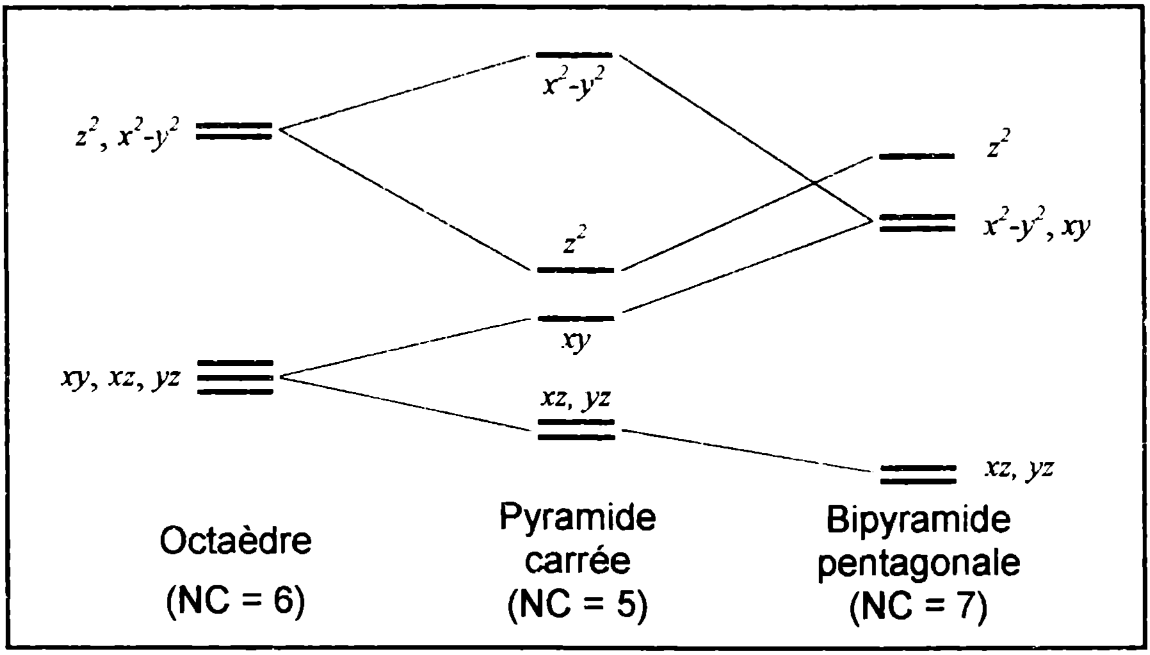


*Figure IX.5*. Diagrammes d'écartement énergétique à la formation des intermédiaires à la substitution des complexes octaédriques.

En utilisant de tels diagrammes on peut conduire le raisonnement suivant:

- ✓ la valeur ESCC pour un complexe octaédrique $d^3$ est $-1{,}2\ \Delta_{oct}$;
- ✓ les valeurs ESCC estimées pour les états de transition sont $-1{,}0\ \Delta_{oct}$ (NC = 5), respectivement $-0{,}774\ \Delta_{oct}$ (NC = 7);
- ✓ les valeurs EACC seront allors $+0{,}2\ \Delta_{oct}$ (NC = 5) et, respectivement, $+0{,}426\ \Delta_{oct}$ (NC = 7).

Suivant ce type de raisonnement, Basolo et Pearson ont trouvé que les valeurs EACC associées à la substitution des complexes $d^3$ ou $d^6$ *"bas spin"* sont *positives* pour *tout nombre de coordination* et *toute géométrie* de l'état de transition.

Peut être que c'est justement une autre manière d'exprimer le fait que les énergies de stabilisation en champ cristalin des complexes octaédriques $d^3$ et $d^6$ *"bas spin"* sont élevées.

◆ Les discussions ci-dessus représentent des arguments indiscutables en faveur de l'idée que tout mécanisme ou modèle concernant les réactions de substitution dans les composés complexes doit être corrélé, si possible, avec *l'évolution stéréochimique* de la réaction.

○ On a déja mentionné que des aspects significatifs de la stéréochimie des reactions de substitution dans le cas des complexes ***octaédriques*** (tels que la géométrie des états de transition et des intermédiaires) ont été tirés au clair par l'étude des complexes du *cobalt (III) "bas spin"*.

Soit, par exemple, l'évolution stéréochimique possible d'une réaction du type *(IX.4)*, illustrée dans la figure IX.6:

$$trans\text{-}[M(en)_2LX] + Y \rightarrow [M(en)_2LY] + X \qquad (IX.4)$$

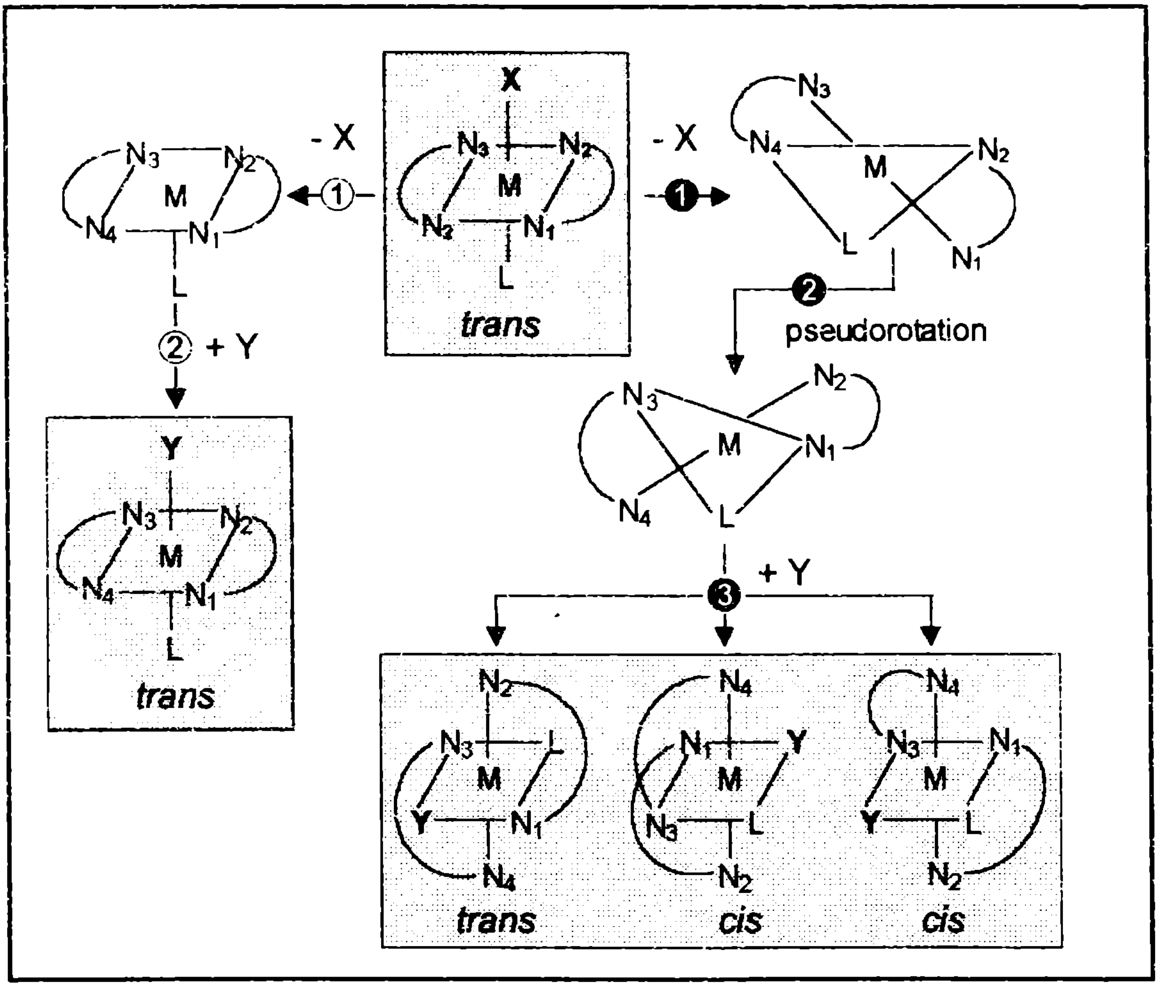

X
N3
N2
M
N2
N1
L
trans
- X
①
N3
N2
M
N4
N1
L
② + Y
Y
N3
N2
M
N4
N1
L
trans
- X
❶
N3
N4
M
N2
L
N1
❷
pseudorotation
N2
N3
M
N1
N4
L
+ Y
❸
N2
N3
L
M
Y
N1
N4
trans
N4
N1
Y
M
N3
L
N2
cis
N4
N3
N1
M
Y
L
N2
cis

*Figure IX.6*. Évolution stéréochimique de la réaction de substitution dans un complexe *trans*-[M(NN)$_2$LX].

Un mécanisme dissociatif aura un état de transition (intermédiaire) pentacoordiné dont la géométrie peut être *bipyramide trigonale* (TB-5, étapes ❶, ❷, ❸) ou *pyramide carrée* (SPY-5, étapes ①, ②).

L'évolution illustrée dans la figure IX.6 relève la suivante *relation* entre la *géométrie de l'intermédiaire* pentacoordiné et le nombre (les types) des stéréomères correspondants aux composés $[M(NN)_2LY]$ résultés:

| Géométrie de l'intermédiaire $M(NN)_2LY$ | Stéréomères (%) | |
|---|---|---|
| | *trans* | *cis* |
| SPY-5 | 100 % | - |
| TB-5 | 33,33 % | 66,66 % |

Dans la *pratique expérimentale* l'analyse statistique des stéréoisomères est souvent ambiguë, parce que, en raison de nombreaux effets cinétiques, stériques et électroniques, les mécanismes des réactions sont souvent plus compliqués.

○ Des informations encore plus significatives concernant le mécanisme et l'évolution stéréochimique ont été accumulées dans le cas des complexes ***tétracoordinés plans-carrés***.

Rappelons que les ions métalliques ayant la configuration électronique $d^8$, tels que Au(III), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I) forment usuellement des complexes tétracoordinés plans-carrés, notamment avec les *ligands de champ fort*.

On peut anticiper que *l'absence des encombrements stériques* et l'existence d'une orbitale *p vacante* de l'ion métallique, *perpendiculaire sur le plan moléculaire* aurait favorisé un *mécanisme associatif*.

Le grand nombre de preuves expérimentales relèvent deux caractéristiques générales des réactions de substitution de ce type de complexes:

- le mécanisme est *associatif* et l'expression de la vitesse de réaction a *deux termes*:

$$[ML_2AX] + \mathbf{Y} \xrightarrow{k_1} [ML_2AX\mathbf{Y}] \xrightarrow{k_2} [ML_2A\mathbf{Y}] + \mathbf{X} \qquad (IX.5)$$

$$k = (k_1 + k_2[\mathrm{Y}])[ML_2AX] \qquad (IX.5')$$

- la substitution est *stéréospécifique*.

- Le caractère *associatif* du mécanisme et mis en évidence par le fait que la *vitesse de réaction* est *dépendante* de la *nature de l'agent de substitution* (le nouveau ligand, **Y**).

L'évolution de la réaction (dans les termes du mécanisme *associatif*) est illustrée dans la figure IX.7.

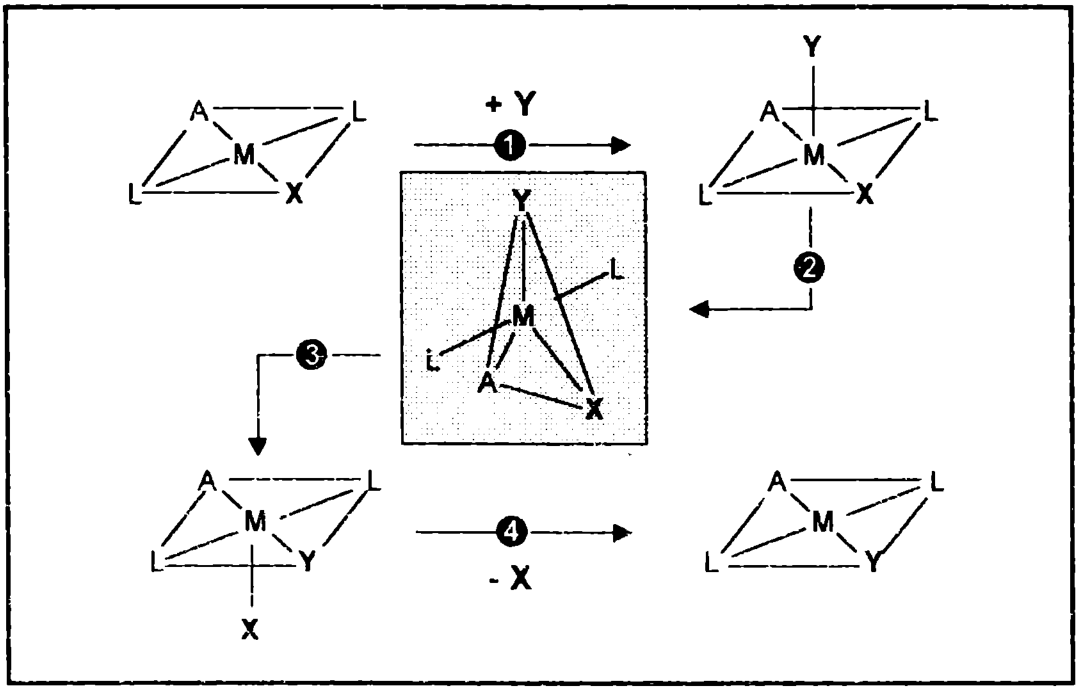


*Figure IX.7.* Évolution stéréochimique de la substitution dans des complexes plans-carrés.

Pendant la réaction se forme une espèce *pentacoordinée*, *intermédiaire* (mécanisme *A*) ou un *état de transition* (mécanisme $I_a$), contenant le ligand à remplacer, **X** et le nouveau ligand, **Y**, attachés le même temps au centre métallique. Les preuves expérimentales soutenat le mécanisme associatif dont l'*intermédiaire* pentacoordiné a une géométrie de *bipyramide trigonale* sont significatives:

- ✓ des fois, par exemple dans la réaction de $[AuCl_4]^-$ avec $NCS^-$, l'intermédiaire pentacoordiné a été *effectivement* détecté;
- ✓ pas mal de composés pentacoordinées des ions $d^8$ sont connus effectivement; par exemple $[Ni(CN)_4]^{2-}$ réagit avec un excès d'anions $CN^-$ formant $[Ni(CN)_5]^{3-}$, qui peut être isolé par cristallisation avec $[Co(en)_3]^{3+}$.

La plus grande majorité des informations expérimentales ont été accumulées en étudiant des complexes du *platine (II)*, assez inertes pour pouvoir être monitorisés par voie spectroscopique; la • réactivité des complexes similaires des métaux du groupe suit l'ordre Ni(II) > Pd(II) > Pt(II); de plus, le nickel (II) a une tendance marquée pour la formation des complexes octaédriques avec des ligands de champ faible, pendant que le palladium (II) est facilemet réduit en Pd(0).

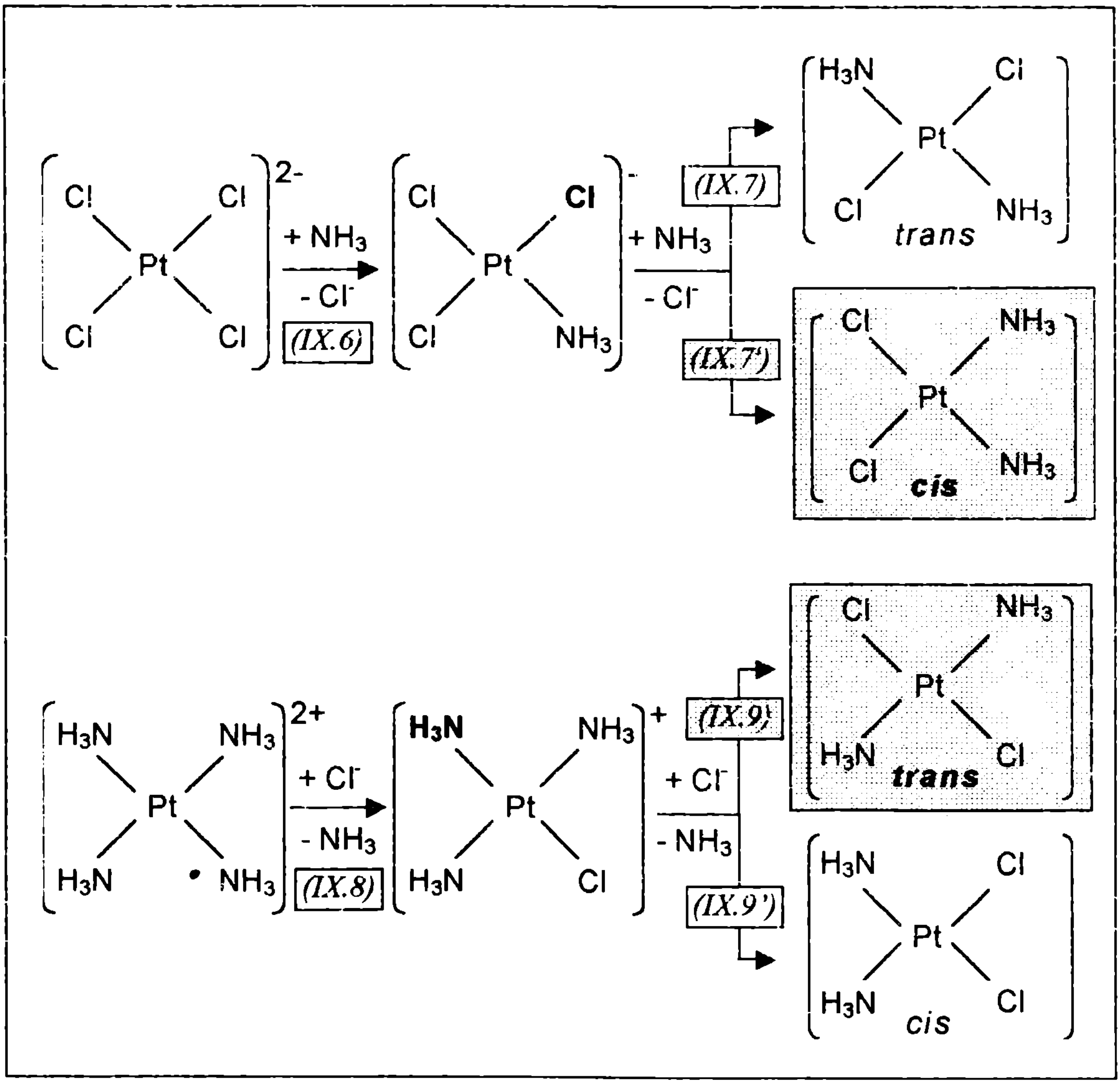
- *Le caractère stéréospécifique* de la substitution dans le cas de ces complexes peut être décrit, dans les grandes lignes, comme ce suit:

| Réactant | Produit |
|---|---|
| *trans* | *trans* |
| *cis* | *cis* |

- Un aspect extrêmement significatif de l'évolution stéréochimique des substitutions dans les complexes plans-carrés est **l'effet *trans***.

Cet effet concerne la dépendance de la *vitesse de réaction* de *la nature des ligands* situés en position *trans*.

➢ Les exemples classiques illustrant l'effet *trans* sont les réactions d'obtention de $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ à partir de $[PtCl_4]^{2-}$ ou de $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$: (équations *IX.6 – IX.9*)


Cl
Cl
Pt
Cl
Cl
2-
+ NH3
- Cl-
(IX.6)
Cl
Cl
Pt
Cl
NH3
-
+ NH3
- Cl-
(IX.7)
(IX.7')
H3N
Cl
Pt
Cl
NH3
trans
Cl
NH3
Pt
Cl
NH3
cis
H3N
NH3
Pt
H3N
NH3
2+
+ Cl-
- NH3
(IX.8)
H3N
NH3
Pt
H3N
Cl
+
+ Cl-
- NH3
(IX.9)
(IX.9')
Cl
NH3
Pt
H3N
Cl
trans
H3N
Cl
Pt
H3N
Cl
cis

*L'évolution réelle* des deux réactions est la suivante:

- dans chaqune d'eux, la *substitution du premier ligand* (équations *IX.6*; *IX.8*) est *aléatoire*: le ligand remplacé peut être n'importe lequel des quatre;
- la deuxième étape (la *subtitution du deuxième ligand* avec formation de $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, peut conduir *téoriquement*, compte tenu du ligand remplacé, à la formation de *deux stéréomères* (*cis* et *trans*) dans chacune des réactions (équatuions *IX.7, IX.7'; IX.9, IX.9'*); *en réalité*, chaque réaction conduit à la formation d'*un seul stéréomère*:

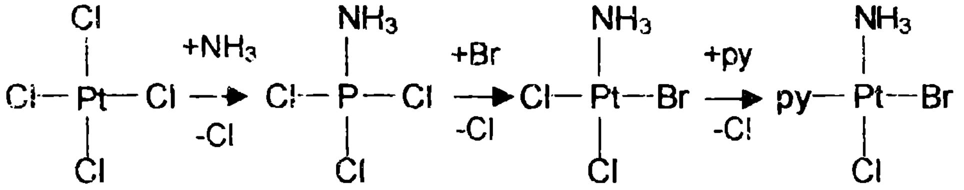
  ✓ $[PtCl_3(NH_3)]^- + NH_3 \rightarrow$ *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + Cl^-$ *(IX.7')*

  ✓ $[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^- \rightarrow$ *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + + NH_3$ *(IX.9)*

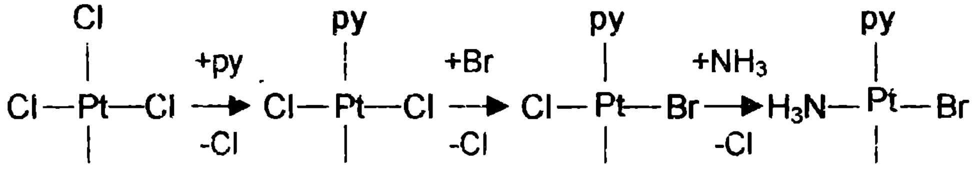
  Autrement dit:

  Dans la deuxième étape de chacune de ces deux réactions c'était le ligand situé en position *trans* par rapport à l'anion *chlorure* qui a été remplacé.

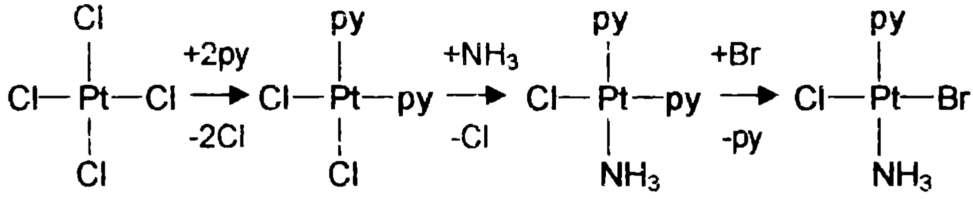
➢ D'autres exemples sont les réactions comportant plusieures étapes, utilisées dans la synthèse des complexes plans-carrés de platine (II), représentées par les équations (*IX.10. - IX.12*):



$$\mathrm{Cl{-}\overset{Cl}{\underset{Cl}{Pt}}{-}Cl} \xrightarrow[-Cl]{+NH_3} \mathrm{Cl{-}\overset{NH_3}{\underset{Cl}{P}}{-}Cl} \xrightarrow[-Cl]{+Br} \mathrm{Cl{-}\overset{NH_3}{\underset{Cl}{Pt}}{-}Br} \xrightarrow[-Cl]{+py} \mathrm{py{-}\overset{NH_3}{\underset{Cl}{Pt}}{-}Br} \qquad (IX.10)$$



$$\mathrm{Cl{-}\overset{Cl}{\underset{Cl}{Pt}}{-}Cl} \xrightarrow[-Cl]{+py} \mathrm{Cl{-}\overset{py}{\underset{Cl}{Pt}}{-}Cl} \xrightarrow[-Cl]{+Br} \mathrm{Cl{-}\overset{py}{\underset{Cl}{Pt}}{-}Br} \xrightarrow[-Cl]{+NH_3} \mathrm{H_3N{-}\overset{py}{\underset{Cl}{Pt}}{-}Br} \qquad (IX.11)$$



$$\mathrm{Cl{-}\overset{Cl}{\underset{Cl}{Pt}}{-}Cl} \xrightarrow[-2Cl]{+2py} \mathrm{Cl{-}\overset{py}{\underset{Cl}{Pt}}{-}py} \xrightarrow[-Cl]{+NH_3} \mathrm{Cl{-}\overset{py}{\underset{NH_3}{Pt}}{-}py} \xrightarrow[-py]{+Br} \mathrm{Cl{-}\overset{py}{\underset{NH_3}{Pt}}{-}Br} \qquad (IX.12)$$

L'évolution de toutes les réactions présentées ci-dessus peut être justifiée en évaluant *l'influcence d'un ligand sur la vitesse de remplacement d'un autre ligand*, situé en position *trans* par rapport au premier.

Une première explication peut se baser sur une *règle empirique*: les autres conditions étant équivalentes, *une liaison métal-halogène est généralement plus labile qu'une liaison métal-azote.*

➢ La conclusion qui s'impose est que la substitution aura lieu dans la position devenue *"plus accessible"* comme effet du ligand occupant la position *trans*; c'est-à-dire qu'un ligand **T** ayant un effet *trans* fort rendra la liaison située en *trans* plus faible, favorisant ainsi le remplacement du ligand respectif.

Un schéma illustrant l'effet *trans* est présenté dans la figure IX.8.

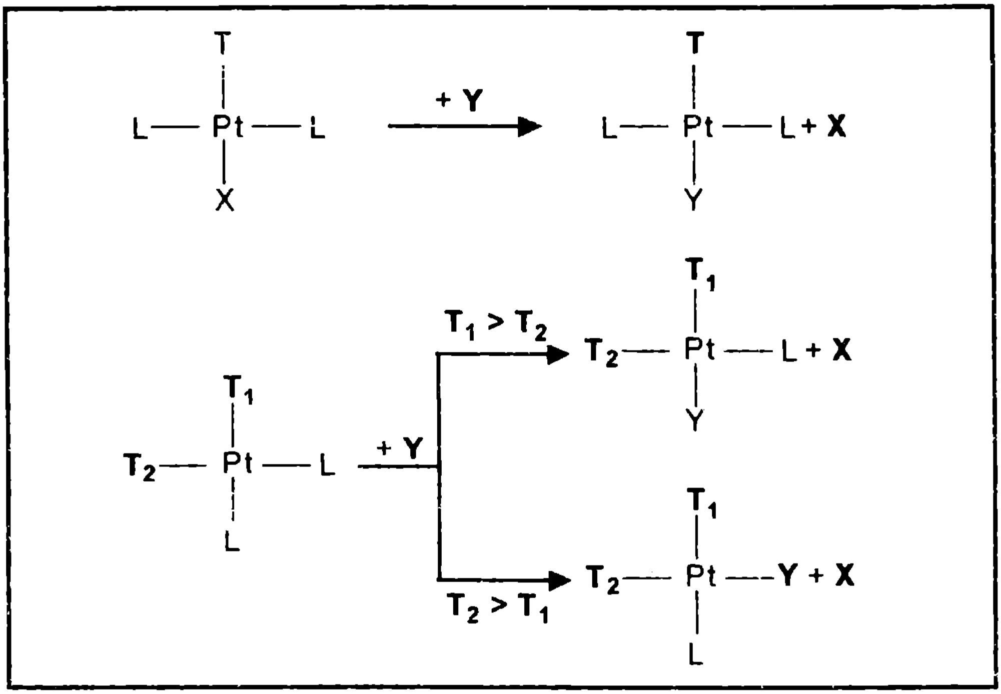


*Figure IX.8.* Effet *trans*: **T**, **T**$_1$, **T**$_2$: ligands *trans*-actifs; **L**: ligands *trans*-indiférents.

➢ *L'ordre* des ligands, suivant leur l'influence en *trans* n'est pas précisément le même pour tous les substrats; toutefois, un tel ordre est:

$$CN^- \approx CO \approx C_2H_4 > PR_3,\ H^- > CH_3^- \approx SC(NH_2)_2 >> C_6H_5^- \approx$$
$$\approx NO_2^- \approx I^- \approx SCN^- > Br^- > Cl^- > py > NH_3 > H_2O >> OH^-$$

Sur ces bases, revenons aux équations (*IX.4 –IX.10*):

✓ Dans le cas des réactions représentées par les équations *(IX.7')*, *(IX.9)*, comportant seulement deux ligands ($NH_3$ et $Cl^-$), l'évolution est clairement justifiée par l'influence *trans* $Cl^- > NH_3$.

- ✓ L'évolution des réactions (*IX.10–IX.11*) est une conséquence des ordres suivants:
  - ¤ effet *trans*: $Br^- > Cl^- >$ py $> NH_3$
  - ¤ force de liaison: $Pt\text{-}NH_3 >$ Pt-py > Pt-Br > Pt-Cl.
- ✓ Observons que la deuxiéme étape de la réaction *(IX.12)* semble en contradiction avec la notion d'effet *trans*, mais ce n'est pas vrai:

  L'effet *trans* ne prédit pas que *tout* ligand en *trans* avec $Cl^-$ devrait être remplacé plus facilement que *tout* liagnd en *trans* avec *py*; il est plutôt à attendre que (si le choix serait possible, ce qui n'est pas le cas de la réaction en discussion) un $Cl^-$ en *trans* avec $Cl^-$ devrait être remplacé plus facilement qu'un $Cl^-$ en *trans* avec *py*; ici, responsable pour le remplacement du $Cl^-$ semble le fait que la liaison *Pt-Cl* est la plus faible.
- ✓ La dernière étape de la réaction *(IX.12)* n'est donc pas facilement à justifier, ce qui nous rappelle que l'effet *trans* est *une corrélation empirique* qui ne représente pas *nécessairement* une base pour *prévoir l'évolution* de *toute* réaction chimique.

  En connaissant la *stœchiométrie* de la réaction (respectivement la nature des groupements entrés et sortis), ce que l'effet *trans* permet vraiment est d'*attribuer la géométrie* du produit; ainsi, dans le cas de la dernière étape de la réaction *(IX.12)*, en connaissant que $Br^-$ est le groupement entré et *py* est celui sorti, l'effet *trans* permet de *prévoir* que c'est le ligand situé en *trans* avec $Cl^-$ qui sera remplacé.

➢ En ce qui concerne *la magnitude* de cet effet *trans*, les valeurs présentées dans le tableau IX.1 en donnent une idée:

Tableau IX.1. Effet du ligand *trans* (**T**) sur la vitesse des réactions:

*trans*-$[Pt(PEt_3)_2\mathbf{T}Cl]$ + py → *trans*-$[Pt(PEt_3)_2\mathbf{T}py]^+ + Cl^-$ *

| **T** | $k_1$ ($sec^{-1}$) | $k_2$ ($M^{-1}sec^{-1}$) | T(°C) |
|---|---|---|---|
| $H^-$ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 4,2 | 0 |
| $CH_3^-$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | $7,0 \cdot 10^{-2}$ | 25 |
| $C_6H_5^-$ | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | 25 |
| $Cl^-$ | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | $4,0 \cdot 10^{-4}$ | 25 |

*: en éthanol

Les valeurs présentées dans le tableau IX.1 relèvent que certains ligands peuvent déterminer une modification de la vitesse de remplacement qui peut aller (en ignorat les différences de température) jusqu'à un ordre de $10^4$!

➢ Nous avons déja mentionné que l'effet *trans* est une *corrélation essentiellement empirique*. Toutefois, afin d'*expliquer* cet effet dans les *termes électroniques et structuraux*, de nombreux efforts ont été faits. Rappelons que les faits sont:

> *La présence de certains ligands en position **trans** favorise la substitution d'un ligand particulier.*

Autrement dit, *l'énergie d'activation* pour la substitution est *plus basse* que l'énergie d'activation d'une réaction ayant un autre ligand en position *trans*.

*L'énergie d'activation* de n'importe quelle réaction peut être *abaissée* en suivant l'une des deux voies présentées ci-dessous:

- ¤ en augmentant l'énergie de *l'état fondamental des réactants*;
- ¤ en abaissant l'énergie de *l'état de transition* (en la stabilisant).

Un ligand ayant un effet *trans* significatif doit agir dans *les deux directions*.

¤ Effets concernant *l'état fondamental*:

Un ligand ayant un effet *trans* important peut agir dans le sens de rendre *la liaison* entre le centre métallique et le ligand situé en position mutuelle *trans* plus *faible*. Cet effet est, évidemment, un effet *thermodinamique* qui a été denommé "*influence en trans*" pour le distinguer de *l'effet cinétique trans*.

Les théories essayant de justifer cet effet thermodinamique sont les suivantes:

✓ *La théorie de la polarisation* considère qu'un ligand ayant un effet *trans* fort est très *polarisable*; il induit dans le centre métallique un moment de dipole, en affaiblissant la liaison avec le ligand situé en position *trans* (figure IX.9).

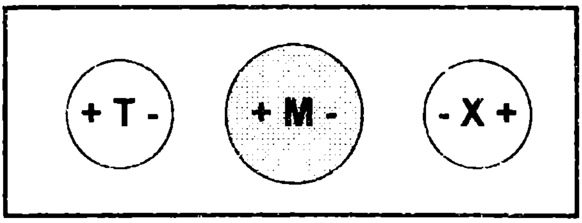


Figure IX 9.

Polarisation du centre métallique par un ligand *trans*.

- ✓ Une autre théorie relève l'efficacité du caractère $\sigma$- *donneur* marqué des ligands ayant une influence en *trans* significative: un bon $\sigma$ - *donneur* exige une plus grande participation des orbitales $\sigma$ du centre métallique, en diminuant ainsi la contribution de ces orbitales dans la liaison avec le ligand situé en position *trans*.

L'expérience a prouvé que la nature d'un ligand peut avoir un effet substantiel sur la force des liaisons situées en *trans*. Ainsi, des études cristallographiques avec des rayons X ont relevé les valeurs des distances interatomiques présentées dans le tableau IX.2:

Tableau IX.2. Distances Pt-Cl dans les composés complexes *trans*-[Pt(PMe$_3$)$_2$Cl$_2$] et *cis*-[Pt(PMe$_3$)$_2$Cl$_2$].

| Composé | Distance Pt – Cl (Å) | |
|---|---|---|
| *trans*-[Pt(PMe$_3$)$_2$Cl$_2$] | 229,4 | |
| *cis*-[Pt(PMe$_3$)$_2$Cl$_2$]<br>(Cl$^-$ et PMe$_3$ sont en *trans*) | 236,4 | 238,8 |

Par suite, en assumant une relation entre les distances interatomiques et la force de la liaison correspondante, un ligand *phosphine* en position *trans* affaiblit la liaison Pt-Cl (par comparaison avec le composé où les deux Cl sont en position mutuelle *trans*).

Observons qu'un ligand étant un bon *trans*-directeur (effet *cinétique*) ne manifeste pas obligatoirement une grande *influence* en *trans* (effet *thermodinamique*); en particulier, un caractère $\pi$-*accepteur marqué* des ligands est associé parfois avec une *influence en trans faible*.

¤ Effets concernant *l'état de transition*:

Le mécanisme de la substitution dans les complexes plans-carrés est *associatif*, comportant la formation d'une espèce dont la géométrie est *bipyramide triogonale* (voir figure IX.7).

Cette espéce représente le *complexe activé de l'état de transition* (si le mécanisme est $I_a$) ou, respectivement, un *intermédiaire* (si le mécanisme est *A*); tout facteur la stabilisant abaissera la barrière de l'énergie d'activation et rendra la réaction plus rapide.

Par suite, un ligand ayant des caractères $\sigma$-*donneur* ou $\pi$-*accepteur forts* peut conférer une telle stabilité de la bipyramide trigonale et il est un bon *trans*-directeur.

Dans la figure IX.10 est illustrée l'influence du caractére *π-accepteur* du ligand **T** sur son actrivité *trans*, par stabilisation de l'état de transition.

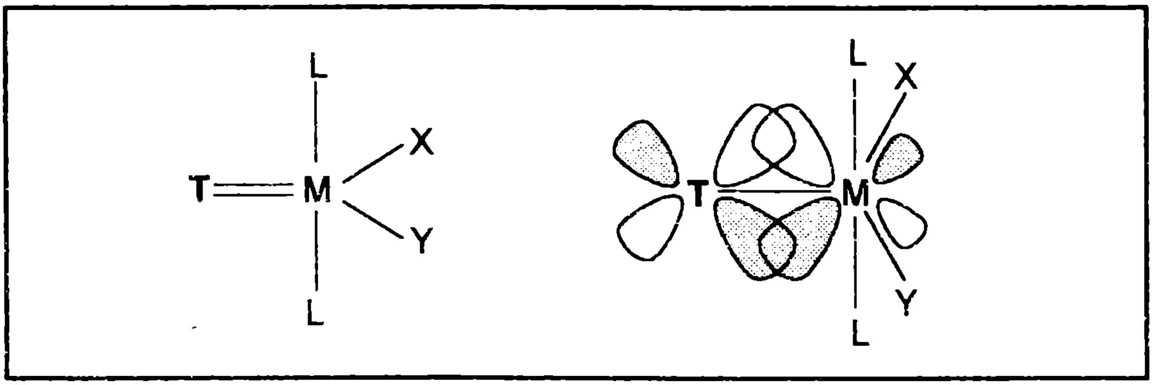


*Figure IX.10*. Effet du caractère *π-accepteur* du ligand **T** sur l'activité *trans*.

La contribution du caractère π-accepteur à l'activité *trans* d'un ligand **T** se manifeste sur les deux plans, *cinétique* et *thermodinamique*:

- ¤ l'existence d'une liaison π M→**T** diminue le densité électronique sur le centre métallique, contribuant ainsi à la *stabilisation de l'intermédiaire pentacoordiné* (partie gauche de la figure IX.10);
- ¤ le déplacement de la densité électronique vers le ligand **T** (*π-accepteur*) a comme conséquence la diminution de cette densité dans la direction opposée, c'est-à-dire dans le voisinage du ligand X (partie droite de la figure IX.10).

Une telle théorie est en mesure de justifier l'activité *trans* remarquable des ligands CO, $CN^-$, NO, $PR_3$ mais elle est moins satisfaisante lorsqu'il s'agit de ligands tels que $H^-$, $CH_3^-$, dont la possibilité de former des liaisons du type π est excluse et, toutefois, leur activité *trans* est très bien marquée.

*En somme*, on peut apprécier que les ligands ayant une activité *trans* importante ont une tendance marquée d'*entrer* dans la sphére de coordination (et une faible tendance de la quitter).

➢ Dans le schéma illustrant l'effet *trans* (figure IX.8) on a fait des références concernant les ligands *trans*-indiférents (ou inertes); tels ligands peuuvent influencer, toutefois, la vitesse de la réaction de substitution par des *effets stériques*.

En admettant le mécanisme *associatif*, les ligands volumineux vont *rettarder l'attaque* du *nouveau ligand* mais ils vont *favoriser le départ du ligand émergent*.

Dans le tableau IX.3 sont présentées des informations concernant la substitution de l'anion chlorure dans une série de composés complexes *trans*-$[Pt(PEt_3)_2RCl]$ de plus en plus encombrés, le ligand **R** étant de plus en plus volumineux.

Rappelons que l'expression de la *vitesse de la réaction* de substitution dans de tels complexes, étant donné le mécanisme *associatif*, comporte *deux termes* (voir les relations *(IX.3) (IX.3')* déjà présentées):

$$[ML_2AX] + \mathbf{Y} \xrightarrow{k_1} [ML_2AX\mathbf{Y}] \xrightarrow{k_2} [ML_2A\mathbf{Y}] + \mathbf{X} \qquad (IX.3)$$

$$k = (k_1 + k_2[Y])[ML_2AX] \qquad (IX.3')$$

Tableau IX.3. Constantes de vitesse pour la substitution à certains complexes de platine (II) à 30 $^0$C.

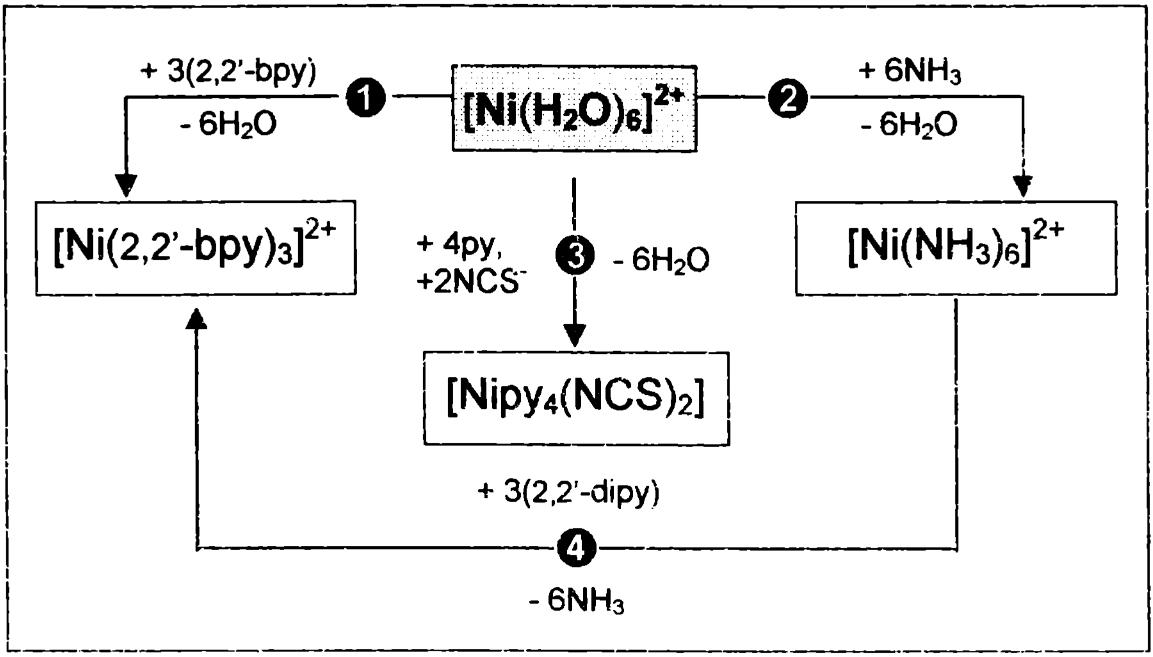
| *trans*-$[Pt(PEt_3)_2\mathbf{R}Cl]$ + **Y** → *trans*-$[Pt(PEt_3)_2\mathbf{RY}]$ + $Cl^-$ | | | |
|---|---|---|---|
| **R** | Solvant | $k_2$ ($sec^{-1}M^{-1}$) | |
| | | **Y** = $CN^-$ | **Y** = $SC(NH_2)_2$ |
| $C_6H_5$ | $CH_3OH$ | 3,610 | 6,300 |
| $C_6H_5$ | $(CH_3)_2SO$ | très rapide | 0,532 |
| *o*-$C_6H_4CH_3$ | $CH_3OH$ | 0,234 | 0,652 |
| *o*-$C_6H_4CH_3$ | $(CH_3)_2SO$ | 3,540 | 0,106 |
| 2,6-$C_6H_3(CH_3)_2$ | $CH_3OH$ | $8,490 \cdot 10^{-3}$ | $4,940 \cdot 10^{-2}$ |
| 2,6-$C_6H_3(CH_3)_2$ | $(CH_3)_2SO$ | $3,170 \cdot 10^{-2}$ | $9,520 \cdot 10^{-3}$ |

Notons que:

- ✓ $k_1$ est la même pour tout **Y**;
- ✓ pour des groupements **Y** moins nucléophiliques (tels que $NO_2^-$, $Br^-$ et $I^-$) la constante de vitesse contient un terme unique, $k = k_1[Pt(PEt_3)_2\mathbf{RY}]$;
- ✓ lorsque le caractère nucléophile du **Y** est faible, l'étape *déterminante de vitesse* peut être *l'attaque du solvant* (même dans le cas du méthanol, dont le caractère nucléophile est aussi faible).

◆ *L'intérêt pratique* des réactions de substitution concerne notamment des *buts préparatifs*: la grande majorité des méthodes d'obtention des composés complexes sont, en fait, des réactions de *remplacement* d'un ligand (le plus fréquemment l'eau) avec un autre.

Quelques exemples sont les réactions ❶, ❷, ❸,❹:



## Réactions d'addition

Dans le cas des composés complexes les réactions d'addition sont représentées par l'équation générale *(IX.13)* :

$$\boxed{[ML_n] + Y \rightarrow [ML_nY]} \qquad (IX.13)$$

◆ Ce type de réactions est caractéristique pour des complexes qui accomplissent certaines *conditions*:

- Les complexes doivent être *non-saturés* du point de vue coordinatif ou avoir la propriété de *générer* des *espèces non-saturées* par l'intermédiaire d'un processus de *dissociation*.

  Notons qu'un complexe quelconque est dit *"non-saturé du point de vue coordinatif"* lorsque dans sa *sphère de coordination* existent des *positions vacantes*.

  Les complexes qui subissent donc de telles réactions sont ceux ayant le nombre de coordination égal à 4 (géométrie *plane-carrée*, SP-4), respectivement à 5 (géométrie *bipyramide trigonale*, BP-5).

Notons aussi que l'état de *non-saturation coordinative* est compensé par la présence des ligands ayant la possibilité d'agir comme *agents de pontage* entre deux centres métalliques (tels que les anions halogénure ou $OH^-$), formant ainsi des *composés polynucléaires*. Par conséquence, les composés contenant de tels ligands sont rarement le sujet des réactions d'addition.

- Dans la sphère de coordination des complexes doivent exister des ligands ayant un caractère de (base de) *classe* **b** (tels que CO, $PR_3$, $AsR_3$). La raison est que ces ligands vont déterminer la distribution de la densité électronique dans les orbitales *non-liantes* formées avec la participation dominante du centre métallique, c'est-à-dire justement les orbitales moléculaires qui seront impliquées dans la formation de la liaison avec le nouveau ligand. La disponibilité de cette densité électronique est un facteur *favorisant* pour la réaction d'addition.

◆ *L'intérêt pratique* des réactions d'addition dont le sujet sont des composés complexes a les coordonnés suivantes:

- *Catalyse homogène* par l'intermédiaire des tels complexes: la coordination des certaines molécules (par exemple $H_2$, $O_2$, ou $N_2$) est associée avec leur *activation*.
- *Séparation* d'une composante particulière d'un mélange gazeux.
- Modèles synthétiques pour des processus biochimiques: par exemple, l'addition du dioxygène à certaines combinaisons complexes est réversible, ce qui rend ces composés adéquats pour l'étude des *transporteurs naturels d'oxygène*.

◆ En ce qui concerne les *ions métalliques* dont certains complexes peuvent subir des réactions d'addition, les plus représentatifs sont ceux ayant les configurations électroniques $d^8$ et $d^{10}$. Parmi les plus intéressants du point de vue de l'intérêt pratique, sont ceux de $Ir^I$ ($d^8$) mais aussi ceux de $Co^{II}$ ($d^7$).

◆ *L'évolution* d'une telle réaction d'addition suppose *l'attaque* d'une *molécule* X-Y (ou $X_2$) par une *espèce complexe* $[ML_n]$.

Comme conséquence, se forme le composé d'addition $[ML_nXY]$, contenant des liaisons M-X et M-Y; le lien X-Y peut être *affaibli* ou même *rompu*. Une telle réaction est dite *addition oxydative*; la réaction inverse est l'*élimination réductive*.

Le schéma des certaines des évolutions possibles de l'addition d'une molécule XY à un complexe plan $[ML_4]$ est présenté dans la figure IX.11.

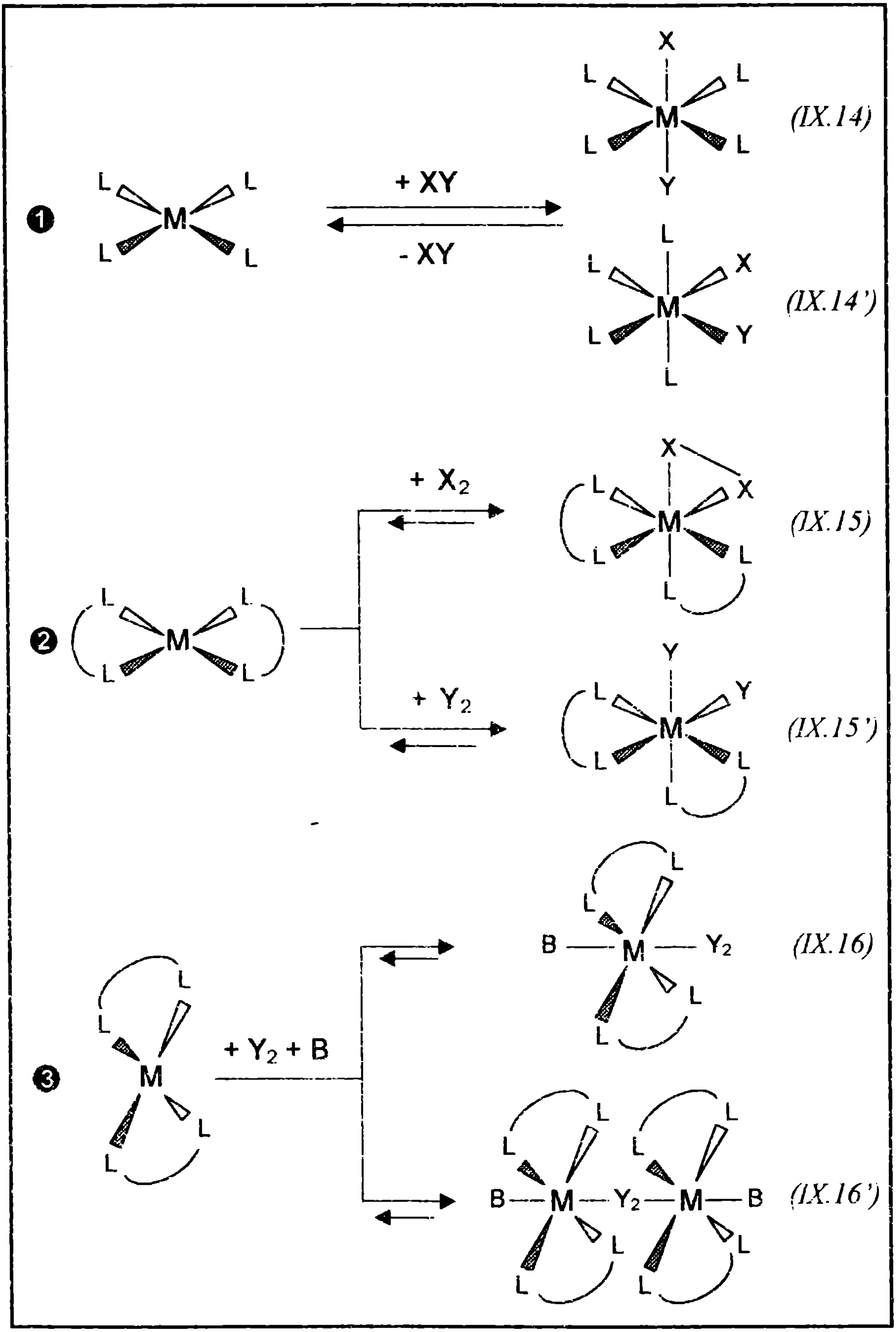

❶
L
L
M
L
L
+ XY
- XY
X
L
L
M
L
L
Y
(IX.14)
L
L
X
M
L
Y
L
(IX.14')
❷
L
L
M
L
L
+ X₂
X
X
L
M
L
L
L
(IX.15)
+ Y₂
Y
Y
L
M
L
L
L
(IX.15')
❸
L
L
M
L
L
+ Y₂ + B
L
L
B
M
Y₂
L
L
(IX.16)
L
L
L
L
B
M
Y₂
M
B
L
L
L
L
(IX.16')

*Figure IX.11*. Évolutions possibles de l'addition oxydative (→) / élimination réductive (←) dans des complexes plans.

Observons que dans tous les types de réactions présentées dans la figure IX.11:

- ➢ les moléculés XY ($X_2$) ou leurs composantes (X, Y; X, X) deviennent, dans la plupart des cas, des *ligands anioniques*;
- ➢ par conséquence, *le degré d'oxydation du centre métallique augmente* (et, symétriquement, il *diminue* pour la réaction inverse); la réaction → est donc une *addition oxydative*, celle inverse, ←, étant une *élimination réductive*.

Les composés les plus représentatifs pour chacune des catégories (❶,❷,❸) mentionnées dans la figure IX.11 sont les suivants:

❶ Complexes ayant des *ligands monodentates* seulement:

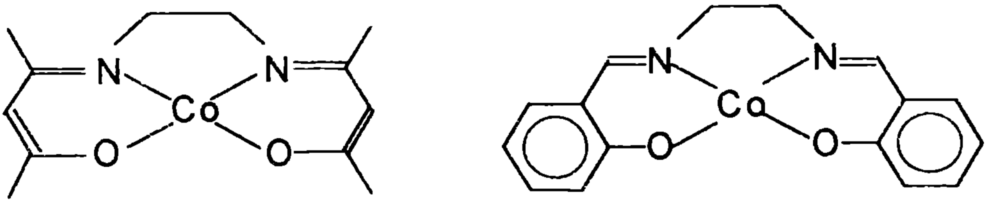
Dans cette catégorie un intérêt tout à fait particulier ont suscité les complexes de $Ir^{I}$ ayant trois ligands différents, SP-4-*trans*-[$Ma_2bc$], denommés du type *Vaska* (dont le prototype est [$Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$]).

❷ Complexes SP-4 [$M(LL)_2$] ayant des *ligands bidentates*

Les représentants de cette catégorie sont les plus fréquemment des complexes des ions métalliques $d^8$ et $d^{10}$, par exemple [$Ir^{I}(P^{\frown}P)_2$], où le ligand bidentate $\mathbf{P^{\frown}P}$ ( $^{\frown}$ représentatnt la connexion entre les deux atomes donneurs) est $(C_6H_5)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2$.

❸ Complexes avec des *ligands polydentates*

Certains composés tétracoordinés du type [$M(O^{\frown}N^{\frown}N^{\frown}O)$] du $Co^{II}$ ( $d^7$) tels que [Co(acacen)] et [Co(salen)] ont été particulièrement étudiés, notamment en ce qui concerne l'additon (réversible) de l'oxygène moléculaire:



[Co(acacen)] [Co(salen)]

Les domaines d'intérêt dans l'étude des réactions d'addition de ces complexes sont, notamment, l'evolution *stéréochimique*, la *nature de la liaison* avec la molécule attachée et la *réversibilité* des réactions.

### ▮ *Évolution stéréochimique*

Généralement, les réactions ayant des énergies d'activation raisonnablement basses impliquent un *"déplacement" d'électrons entre les orbitales* (des réactants) *dont les propriétés de symétrie sont les mêmes*, ce qui est équivalent avec le *recouvrement* des orbitales respectives.

Dans le cas particulier de l'addition oxydative les électrons doivent "se déplacer" d'une *orbitale occupée du métal* vers une *orbitale antiliante vacante de la molécule* XY: deviennentt ainsi possibles la *rupture* (ou, au moins, l'*affaiblissement* de la liaison X-Y) autant que la *formation* des nouvelles liaisons au centre métallique.

Le shéma de la figure IX.12 montre les possibilités des tels recouvrements dans le cas de l'addition à des *complexes tétracoordinés plans*.

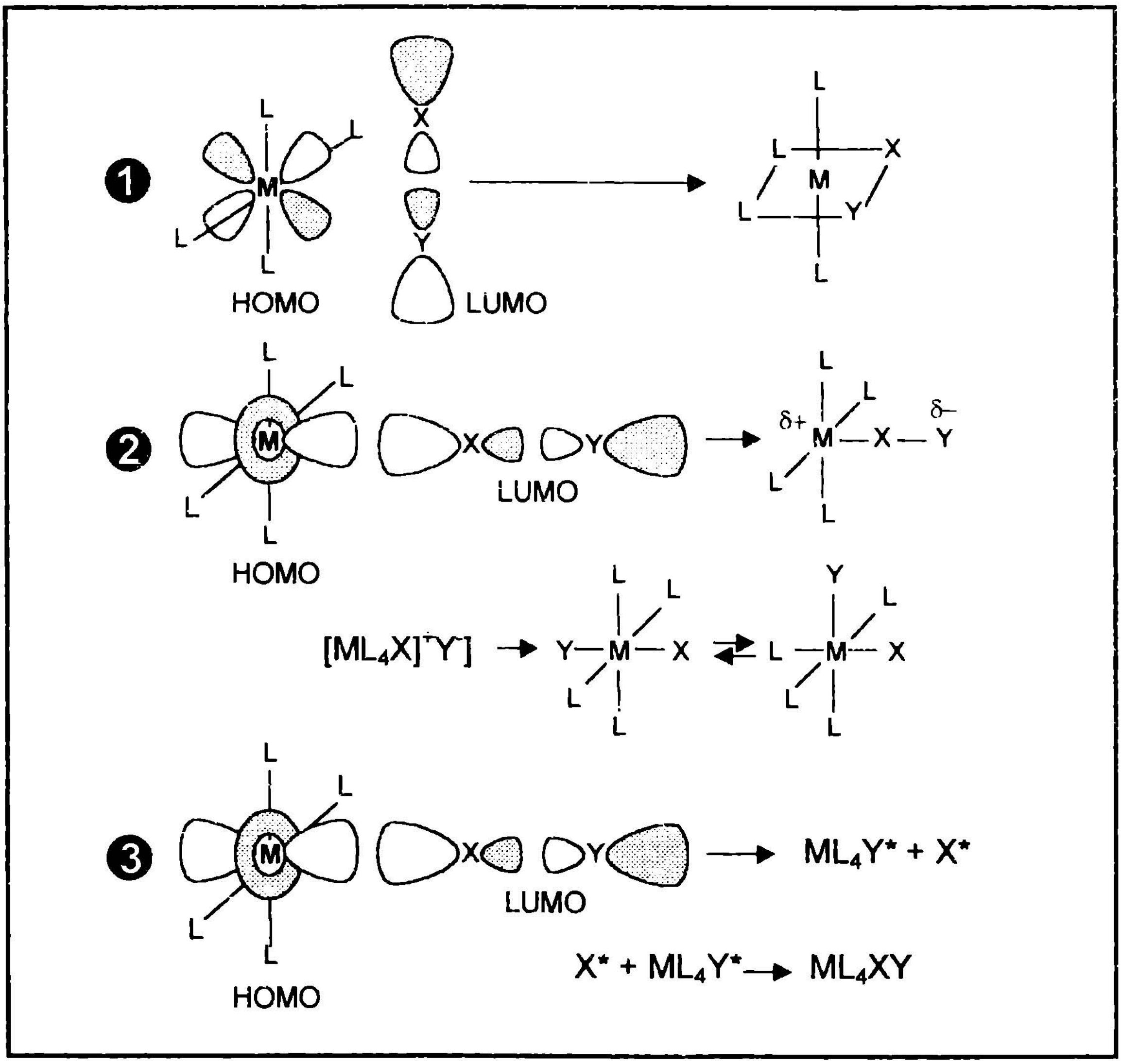


Figure IX.12. Possibilités de recouvrement des orbitales à l'addition oxydative des complexes plans $ML_4$.

Les trois possibilités de recouvrement illustrées dans la figure IX.12 correspondent aux trois mécanismes possibles de l'addition oxydative dans le cas des complexes plans-carrés. Observons que:

- ✓ le type ❶ de recouvrement correspond à une addition *cis*;
- ✓ les recouvrements du type ❷ et ❸ correspondent à des additions *trans*, l'isomérisation *trans* → *cis* étant possible .

Ces considérations sont en accord avec les évolutions mentionnées dans le schéma de la figure IX.11: les deux évolutions stéréochimiques des additions (*cis* et *trans*) sont connues dans le cas des complexes plans-carrés.

Observons pourtant que le mécanisme ne peut pas être prédit à partir des considérations de stéréochimie seulement, étant donné que la géométrie n'est pas contrôlée cinétiquement.

Analysons, dans ce qui suit, certaines caractéristiques de l'évolution stéréochimique à l'addition oxydative aux complexes tétracoordinés plans appartenant aux types structuraux mentionnés dans la figure IX.11.

- Dans des réactions d'additon des complexes SP-4 – [$ML_4$] contenant des *ligands monodentates* seulement (*identiques* ou *différents*):
  - ¤ les liaisons entre les composantes X, Y sont *rompues*;
  - ¤ le degré d'oxydation du centre métallique augmente, *à la limite*, avec *deux unités*; en partant d'un complexe $d^8$ ($Pd^{II}$, $Pt^{II}$, $Rh^I$, $Ir^I$) le produit sera OC-6–[$ML_4XY$], à la limite $d^6$.

Un complexe du type Vaska, SP-4-*trans*-[$Ma_2bc$] conduit, par addition d'une molécule XY au produit d'addition OC-6-[$Ma_2bcXY$] (équations *IX.14, 14'* dans la figure IX.11).

L'espèce peut présenter, en principe, quinze stéréomères (trois diastéréomères et six paires d'énantiomères); en réalité, le caractère stéréospécifique de l'addition oxydative est plutôt *modéré*: le nombre d'isomères qui se forment est assez réduit.

¤ Lorsque dans la molécule (XY) la liaison entre les atomes donneurs est du type σ ($H_2$, $Cl_2$ ou RX) deux modes d'addition ont été observés:

- ✓ addition *trans*, avec les molécules polaires telle celle de RX; le complexe *trans* subit une *isomérisation thermique* avec formation de l'isomère *cis*, ce qui signifie que, dans ce cas, l'addition conduit à la formation de l'isomère *moins stable*.
- ✓ addition *cis*, avec les molécules non-polaires (telle que $H_2$);

Toutes ces évolutions se caractérisent par un *réarrangement minimal* des ligands existants dans le complexe initiel SP-4 (figure IX.13).

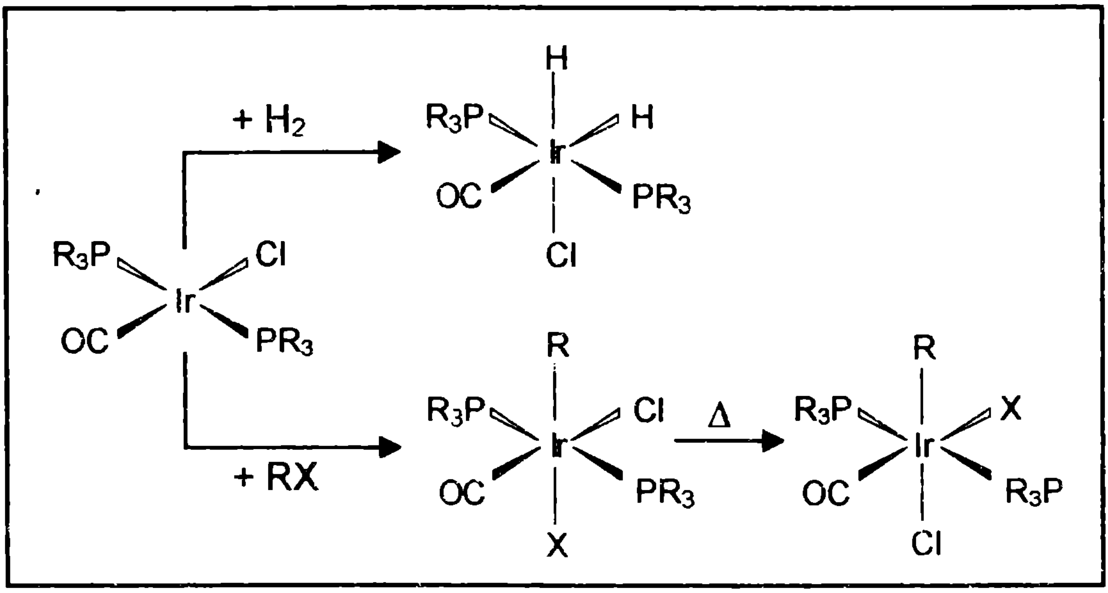


*Figure IX.13.* Evolution stéréochimique de l'addition des molécules ayant des liaisons σ seulement à un composé du type Vaska.

¤ Dans le cas de l'addition des molécules ayant des liaisons π entre les atommes donneurs ($O_2$, CO) à des complexes dont les ligands sont monodentates et les centres métalliques sont $Rh^I$, $Ir^I$ ($d^8$) le lien (X=Y) sera seulement *affaibli*.

L'addition du dioxygène, par exemple, est *symétrique*, le composé d'addition pouvant être considéré, à la limite, hexaacoordiné (figure IX.14):

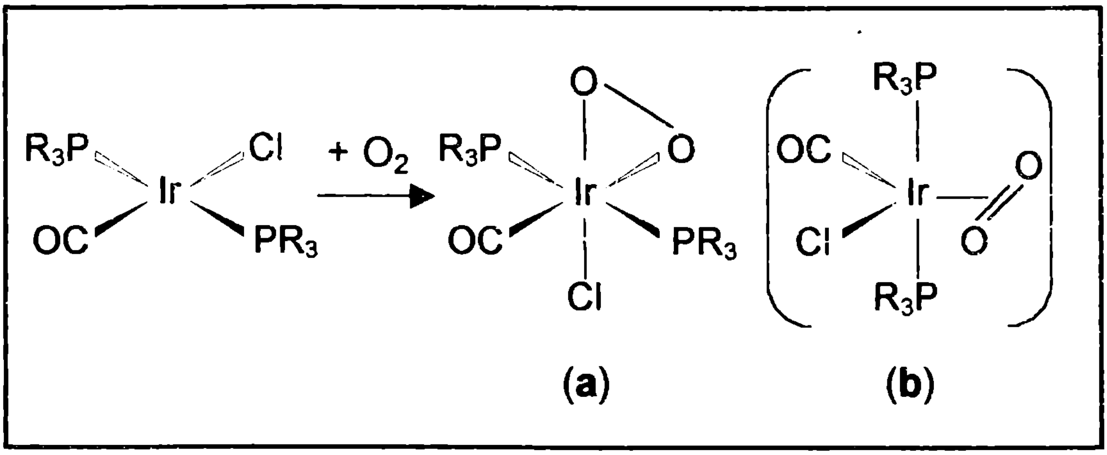


*Figure IX.14.* Évolution stéréochimique de l'addition des molécules ayant des liaisons π à un composé du type Vaska.

L'aducte formé peut être décrit formellement par les deux structures (**a** et **b**) présentées dans la figure IX.14:

- ✓ la structure (**a**) assume une hexacoordination de l'iridium, la distribution de la charge électronique dans l'aducte correspondant à une liaison $Ir^{III}-O_2^{2-}$;
- ✓ selon la structure (**b**) l'iridium sera pentacoordiné et l'aducte correspond à une liaison $Ir^{I} - O_2$.

L'évaluation de l'extension réele du transfert électronique entre la molécule de dioxygène et l'ion d'iridium peut être fondée seulement sur des informations structurales et spéctroscopiques.

Suite au fait que les liaisons assurant la cohésion de la molécule $O_2$ ne sont pas entièrement détruites, cet aducte du composé de Vaska est considéré formellement un composé du $Ir^{I}$.

- L'addition à des complexes SP-4-$[M(LL)_2]$ ayant des *ligands bidentates* (type *(IX.15, 15')* dans la figure IX.11) conduit à des composés *cis*, avec le réarrangement des ligands initiels.

- L'additon (notamment de $O_2$) aux complexes du $Co^{II}$ ayant des ligands polydentates du type $[Co^{II}(O \frown N \frown N \frown O)]$ a lieu en présence d'une *base*, **B**, généralement une espèce organique dont un atome peut fonctionner comme donneur d'électrons (par exemple py, DMF, DMSO etc. qui peuvent être le solvant même).

Comme on observe dans la figure IX.11, le rapport stœchiométrique complexe : $O_2$ peut être soit **1:1** soit **2:1**, le produit d'addition étant un *monomère*, dans le premier cas et, respectivement, un *dimère*, dans le deuxième.

Par exemple:

$$[Co(acacen)] + B + O_2 \rightarrow [CoB(acacen)O_2]$$

$$2[Co(salen)] + 2B + O_2 \rightarrow [BCo(salen)\text{-}O_2\text{-}Co(salen)B]$$

Les possibilités d'évolution stéréochimique de ces réactions dépendent de la nature monomère, respectivement dimère du produit d'addition.

Dans le cas de la formation d'un aducte *monomère*, l'addition du dyoxygène est, cette fois, *non-symétrique* (voir la différence par rapport aux aductes des composés du type Vaska).

Les formules structurales de ces aductes (monomères et dimères) sont présentées dans la figure IX.15:

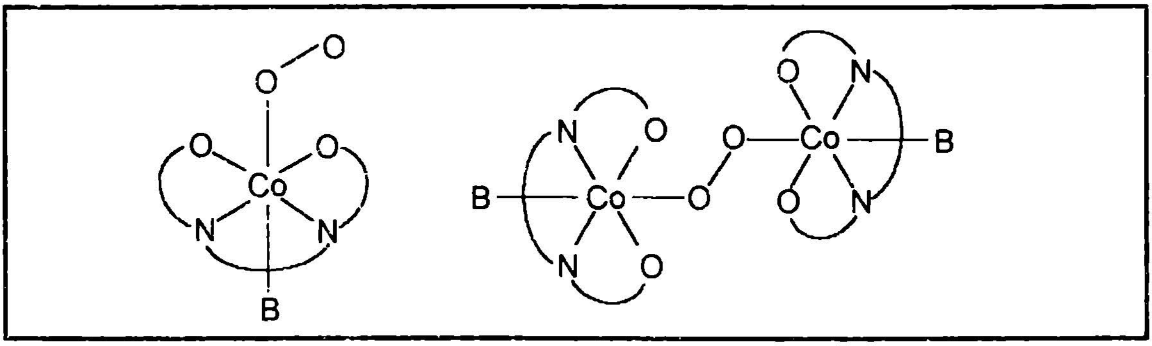


*Figure IX.15*. Représentation structurale des aductes monomères et dimères des complexes du type [$Co^{II}$(O ⌒ N ⌒ N ⌒ O)].

■ *Nature des liaisons complexe initiel – molècule attachée*

- L'addition de $H_2$ aux complexes de $Ir^I$ ($d^8$) avec formation des composés *cis*-[$Ma_2bcH_2$] respectivement *cis*-[$M(LL)_2H_2$] a été interprétée dans les termes des interactions entre:
  - ✓ l'orbitale $5d_{xz}$ occupée de $Ir^I$ et l'orbitale moléculaire anti-liainte σ*, vacante, de $H_2$;
  - ✓ l'orbitale σ liante occupée de $H_2$ et l'orbitale vacante $6p_z$ de l'iridium (voir figure IX.16).

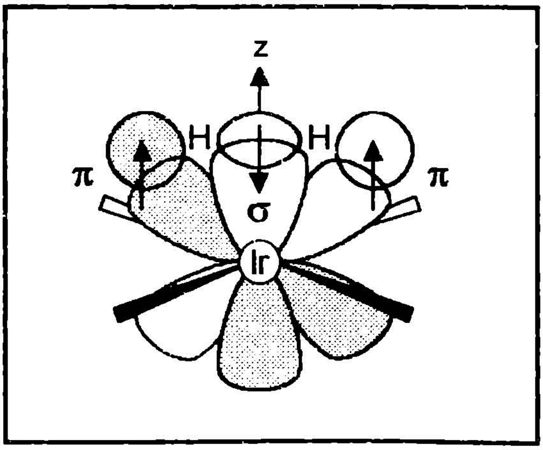


*Figure IX.16*.
Interactions des orbitales à l'addituon de $H_2$ aux complexes de $Ir^I$:

$\sigma$: ↓ $\{(\sigma)^2{}_{H_2} - (p_z)^0{}_{Ir}\}$

$\pi$: ↑ $\{(d_{xz})^2{}_{Ir} - (\sigma^*)^0{}_{H_2}\}$

Les composés similaires des ions $d^{10}$ (manquant donc des orbitales *d* vacantes) ne subissent pas des réactions d'addition du dihydrogène, ce qui représente un argument en faveur de ce modèle de la liaison M-$H_2$; un autre en semble l'isomérisation thermique *trans* → *cis* des produits d'addition de $H_2$ aux complexes du type Vaska.

- Les *modèles* concernant la *nature des liaisons complexe initiel* – molècule $O_2$ suggèrent que l'addtion se fait avec la contribution des orbitales moléculaires π-liantes et π-antiliantes du dioxygène. Ainsi:

- La formation des *aductes symétriques* des composés des ions $d^8$ a été interprétée dans les termes des interactions σ et π (figure IX.17).

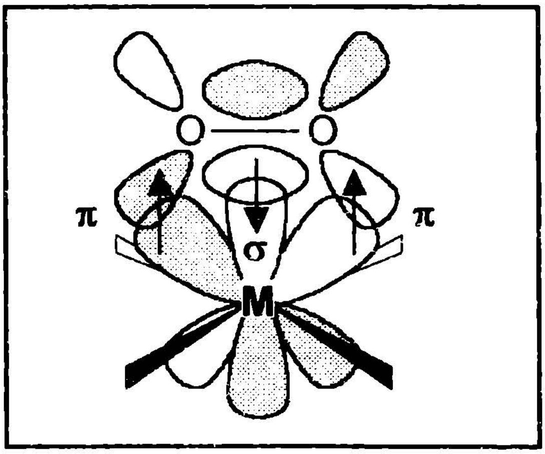


*Figure IX.17.*
Interactions σ et π dans les aductes des ions $d^8$:
$\downarrow$: $\sigma\ \{(\pi^2)_{O_2} \rightarrow (p_z^{\,0})_{Ir}\}$
$\uparrow$: $\pi\ \{(d^2)_{Ir} \rightarrow (\pi^{*2})_{O_2}\}$

Ce modèle est soutenu par la comparaison entre la longueur de la liaison O-O dans la molécule $O_2$ libre et, respectivement, dans l' *aducte* d'un composé du type $[Ir^{I}(P^\frown P)_2]$; la liaison O-O, plus longue dans le dernier cas, suggère un transfert électronique entre une orbitale *d* occupée de l'iridium et une orbitale antiliante π* de $O_2$.

- L'addition du dioxygène aux composés $[Co^{II}(O^\frown N^\frown N^\frown O)]$ (*$d^7$ bas spin*), conduisant aux *aductes mono-* et *dinucléaires*, est *réversible*, ce qui rend ces complexes compatibles avec le rôle de *modèles* des *transporteurs naturels d'oxygène*. D'ici, l'intérêt pour la *nature de la liaison* qu'ils établissent avec la molécule $O_2$.

  Les modèles s'en occupant ont, comme base expérimentale, des techniques diverses et complémentaires: spectroscopie IR, UV-VIS, Mössbauer et RPE, déterminations magnétiques, diffraction de rayons X et RMN etc. Les questions à clarifier concernaient notamment:

  - ✓ la géométrie locale des séquences M-O-O dans les monomères (linéaire ou angulaire), respectivement M-O-O-M dans les dimères (planaire ou non);
  - ✓ la nature du dioxygène coordiné ($O_2$, $O_2^-$ ou $O_2^{2-}$);
  - ✓ les orbitales impliquées dans la liaison.

  Les résultats les plus significatifs des techniques ci-dessus mentionnées ont conduit aux conclusions suivantes:

  - ¤ *Aductes monomères*: unité M-O-O angulaire, paramagnétisme correspondant à un électron impaire, localisé notamment sur $O_2$.
  - ¤ *Aductes dimères*: faiblement paramagnétiques (un électron célibataire localisé sur l'oxygène) ou diamagnètiques.

En corrélant les informations expérimentales, la formation des aductes des composés du $Co^{II}$ avec des bases Schiff a été interprétée dans les termes des interactions $\sigma$ et $\pi$ impliquant les orbitales moléculaires:

- ✓ $\pi$ (liainte et antiliante) du dioxygéne;
- ✓ orbitales moléculaires du complexe $[Co^{II} (O \frown N \frown N \frown O)]$ formées essentiellement avec la contribution des orbitales $d_{z^2}$ et $d_{xz}$ (respectivement $d_{yz}$) du $Co^{II}$ (*$d^7$ bas spin*):

$$\sigma\text{: } (\pi)_{O_2} \rightarrow (d_{z^2})_{Co}\text{; } \pi\text{: } (d_{xz})_{Co} \rightarrow (\pi^*)_{O_2}$$

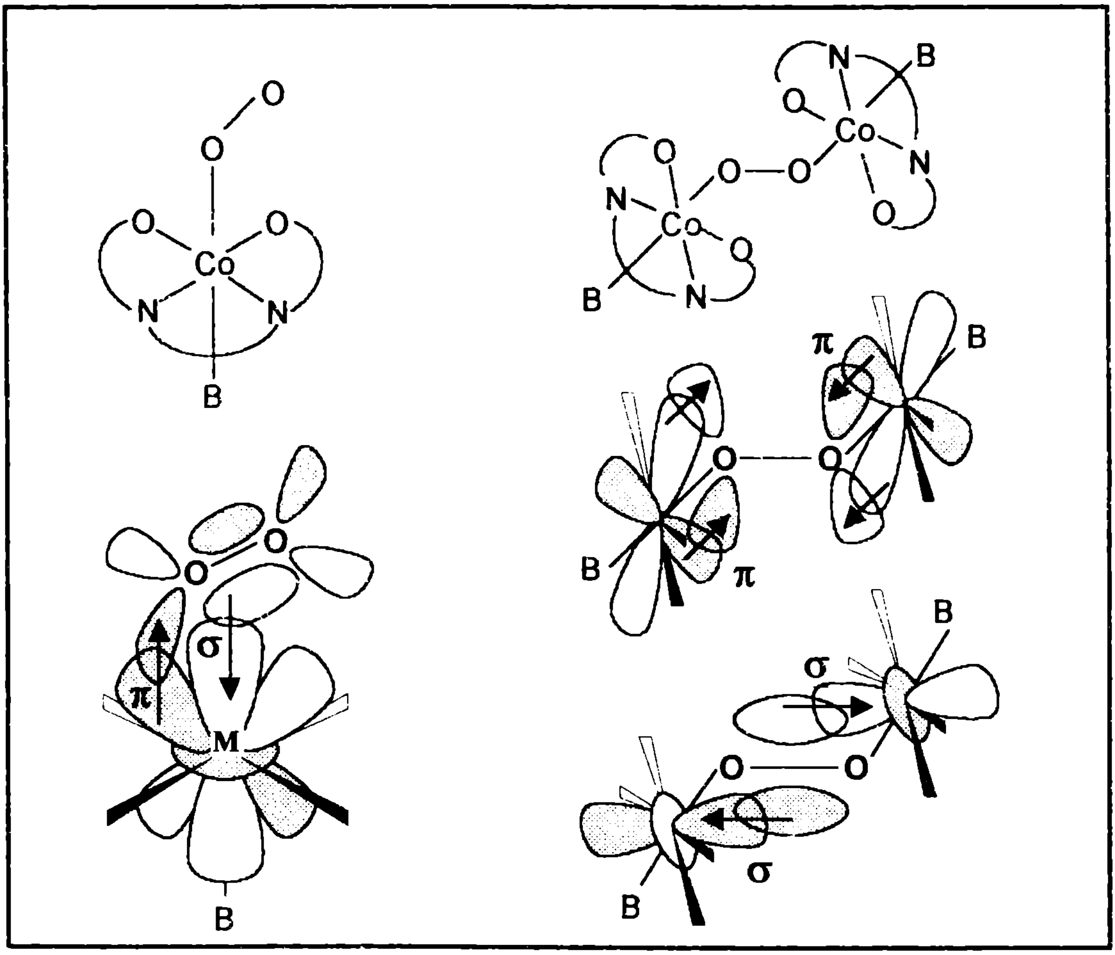
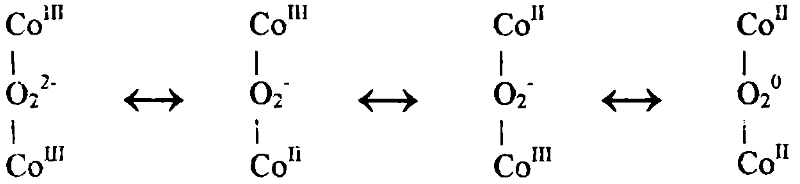


*Figure IX.18*. Interactions $\sigma$ et $\pi$ dans les aductes monomères et dimères du $Co^{II}$ avec des bases Schiff.

Des corrélations ont été faites entre les propriétés magnétiques, la longueur de la liaison O-O et la nature du dioxygène coordiné.

¤ Pour les *monomères* ces corrélations conduisent à la conclusion d'une distribution limite de la densité électronique $Co^{III}O_2^-$, qui, en réalité, est plutôt $Co^{(2+\delta)+}O_2^{-\delta}$.

¤ Dans le cas des *dimères* la distribution de la densité électronique correspond aux *structures de résonance*:



$$\begin{array}{c}Co^{III}\\ |\\ O_2^{2-}\\ |\\ Co^{III}\end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c}Co^{III}\\ |\\ O_2^{-}\\ |\\ Co^{II}\end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c}Co^{II}\\ |\\ O_2^{-}\\ |\\ Co^{III}\end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c}Co^{II}\\ |\\ O_2^{0}\\ |\\ Co^{II}\end{array} \qquad (IX.17)$$

En somme, l'évolution des réactions d'addition les rend particulièrement intéressantes du point de vue pratique; le *transport des molécules de petite taille* et la *catalyse* (par *activation des molécules coordinées*), des domaines d'intérêt courant de premier ordre, représentent les plus importantes des appliquations des ces réactions.

### ***Réactions d'isomérisation***

Étant une introduction dans l'étude des composés de coordination, ce matériel n'abordera pas dans une manière detaillée les réactions d'isomérisation, dont l'étude exige des connaissances de stéréochimie plus avancées.

Limitons-nous à noter leur *caractéristique définissante*: durant ces réactions la *stœchiométrie* et la *masse volumique* des composés *ne se changent pas*; ce qui est *sujet de changement* est la *distribution des groupements formant le voisinage du centre métallique*. Une classification des réactions d'isomérisation est présentée dans le shéma IX.19:

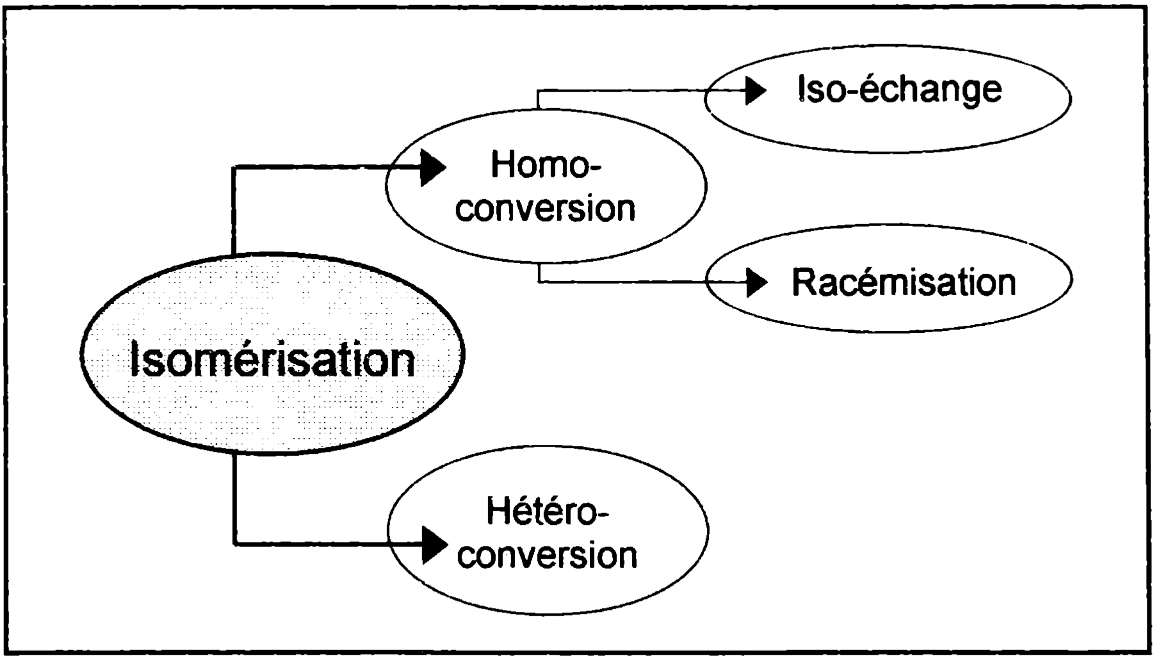


*Figure IX.19*. Classification des réactions d'isomérisation

- Les ***homo-conversions*** sont les réactions qui *préservent le groupe ponctuel de symétrie* du composé; les caractéristiques des deux types de telles réactions sont les suivantes:

  ➢ Réaction d'*iso-échange*: le *produit* et le *réactant* sont, en fait, *chimiquement équivalents*;

  Un exemple parmi les plus compréhensibles est offert par les complexes ayant des *ligands alterdentates*: un tel ligand a, par défintion, deux ou plusieurs *sites coordinatifs identiques*; l'*interchange de ces sites* représente une réaction de iso-échange.

  Le shéma d'un tel procés est illustré dans la figure IX.20 pour un complexe [$Ma_3b$(terpy)] (par exemple [$Pt(CH_3)_3I$(terpy)]); le ligand *terpy* est alterdentate, ayant deux sites de coordination identiques, ❶ et ❷:

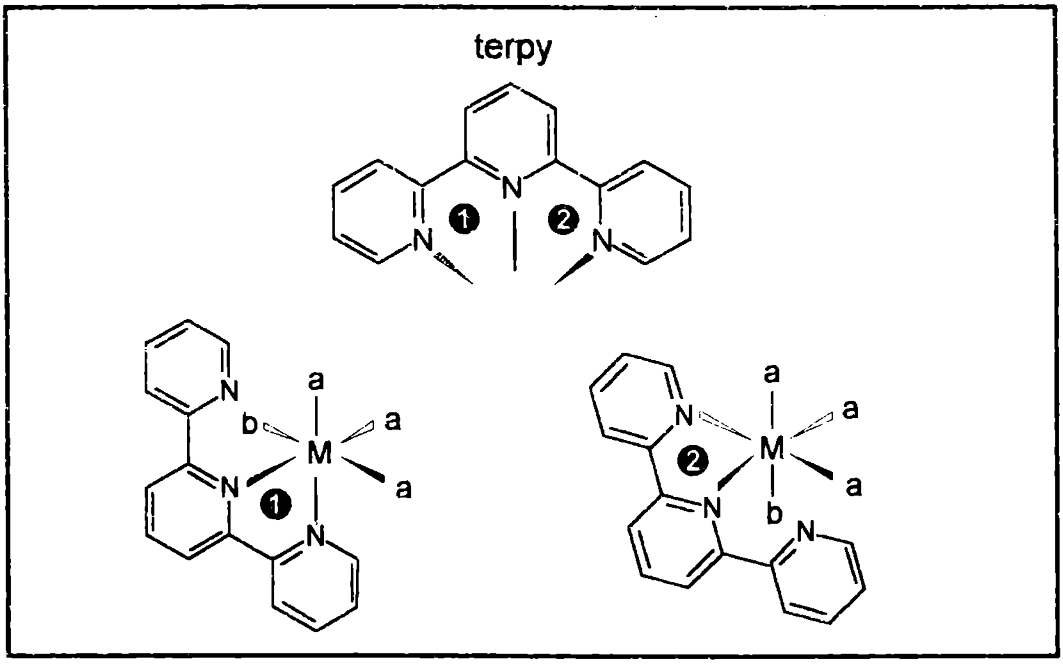


*Figure IX.20.* Iso-échange dans un complexe [$Ma_3b$(terpy)].

  ➢ Le *produit* d'une réaction de *racémisation* est l'*énantiomère* du *réactant*; la racémisation est un *cas particulier* de l'*inversion*, qui peut évoluer *aussi* dans le sens d'un *réarrangement général*, avec l'obtention d'un nouveau produit.

- Une réaction d'isomérisation de la catégorie des ***hétéro-conversions*** découle avec le *changement du groupe ponctuel de symétrie* du composé, ainsi que ce type de réaction peut être denommé aussi *diastéréoisomérisation*.

Dans la figure IX.21 sont représentés schématiquement certains types de réactions de racémisation et de diastéréoisomérisation qui surprennent l'essence des changements correspondants, avec l'observation que la typologie, dans chacun des deux catégories, est beaucoup plus diverse.

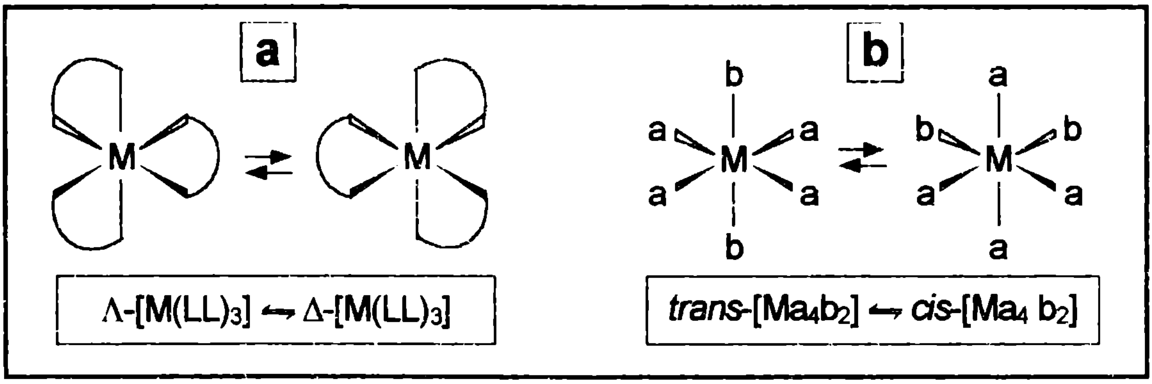
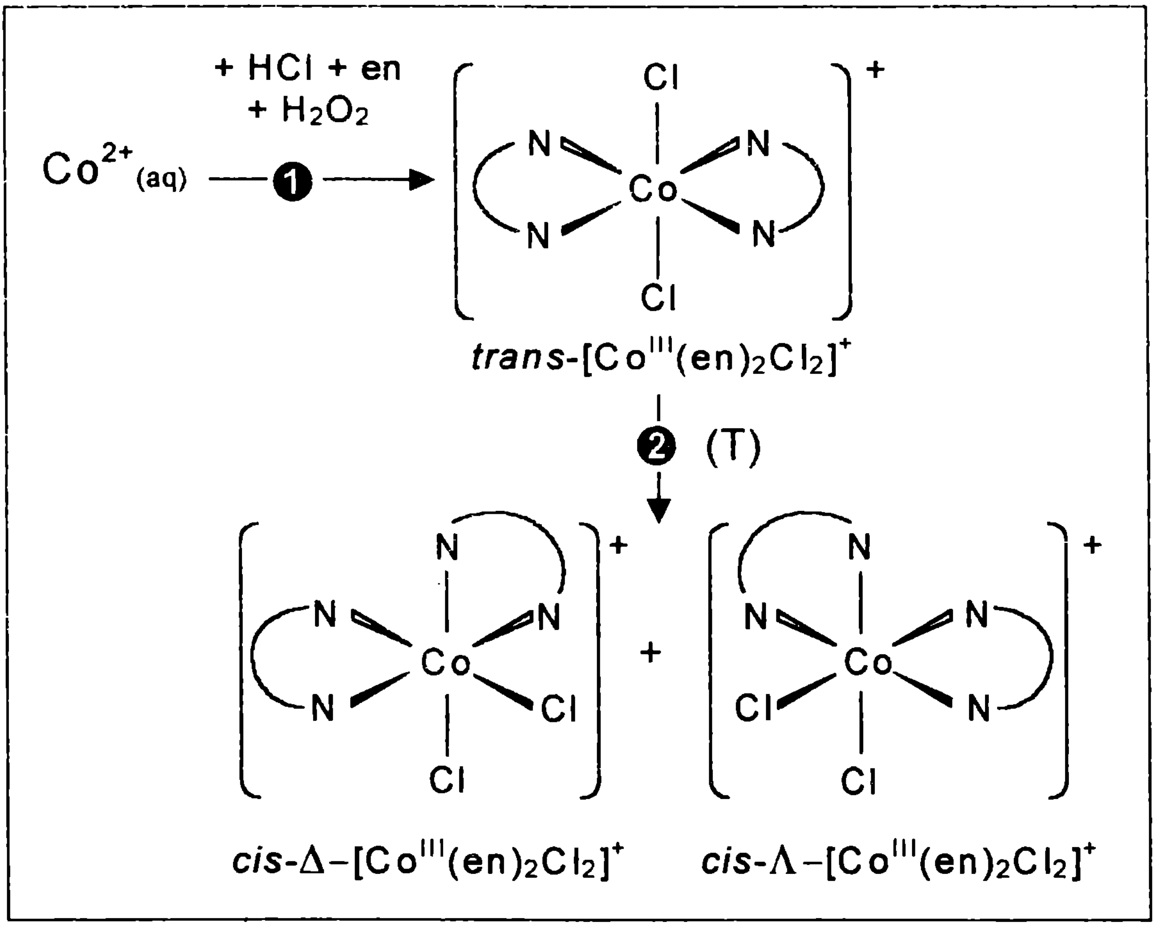

a
M
M
Λ-[M(LL)3] ⇋ Δ-[M(LL)3]
b
b
a
a
M
a
a
b
a
b
b
M
a
a
a
trans-[Ma4b2] ⇋ cis-[Ma4 b2]

*Figure IX.21*. Illustration de certains types de réactions de *racémisation* (**a**) et *diastéréoisomérisation* (**b**).

Un expériment bien connu, la synthèse des complexes du cobalt (III) ayant comme ligands l'éthylènediamine et des anions chlorure, offre un exemple concret pour certains des aspects discutés ci-dessus:


+ HCl + en
+ H2O2
Co2+(aq)
❶
Cl
N
N
Co
N
N
Cl
+
trans-[CoIII(en)2Cl2]+
❷ (T)
N
N
N
Co
N
Cl
Cl
+
+
N
N
N
Co
Cl
N
Cl
+
cis-Δ-[CoIII(en)2Cl2]+
cis-Λ-[CoIII(en)2Cl2]+

Dans l'exemple ci-dessus:

- ✓ l'isomère de $[Co^{III}(en)_2Cl_2]^+$ obtenu dans l'étape ❶ (oxydation de $Co^{II}$ et substitution des molécules d'eau avec les ligands *en* et $Cl^-$) est le diastéréomère *trans* (symétrie maximale $D_{4h}$, couleur verte);
- ✓ en chauffant ce produit vert (à environ 200°C), on obtient un composé rouge; c'est le diastéréomère *cis* de $[Co^{III}(en)_2Cl_2]^+$ (symétrie maximale $C_{2v}$, en réalité $C_2$); la réaction ❷ est donc une *hétéroconversion* (*diastéréoisomérisation*);
- ✓ *cis* - $[Co^{III}(en)_2Cl_2]^+$ présente une *chiralité hélicoïdale*, c'est-à-dire qu'il peut former *deux énantiomères*, Δ et Λ; le résultat de la réaction ❷ est un *racémique* (un mélange des *deux énantiomères en proportions égales*);
- ✓ un éventuelle transformation $\Delta \rightarrow \Lambda$ ou, respectivement, $\Lambda \rightarrow \Delta$ serait une *homoconversion* (*racémisation*).

### Réactions des ligands coordinés

L'interaction centre métallique – groupements attachés (ligands) est, évidemment, mutuelle: la coordination a, comme conséquence, au niveau des ligands, la *modification de la distribution électronique* autant que certaines *contraintes stériques*; ces *changements structurales* se reflètent directement sur la *réactivité des ligands coordinés*.

Une classification des réactions des ligands coordinés suit la nature des effets les générant: *polarisation* des ligands par influence de l'ion métallique, respectivement placement des ligands dans des circonstances *géométriques* favorisant certaines réactions (effet "*template*"). Dans ce qui suit serons présentés, dans une manière condensée, quelques exemples de ces types.

- ◆ *Réactions déterminées par l'effet polarisant de l'ion métallique*

  L'effet polarisant de l'ion métallique peut avoir comme conséquence des *équilibres protiques* impliquant les ligands coordinés ou des réactions avec d'*autres espèces chimiques*.

■ Équilibres protiques impliquant les ligands coordinés

Le *principe de la neutralité* suggère que, dans les *aqua-complexes cationiques*, les atomes d'hydrogène des ligands aqueux seront chargés positivement; plus l'état d'oxydation du centre métallique est élevé, plus le degré de polarisation de la liaison O-H sera augmenté.

Autrement dit, le caractère *acide* du ligand $H_2O$ augmente avec l'augmentation de l'état d'oxydation du métal, ainsi que des équilibres du type représenté par la relation *(IX.18)* seront établis:

$$[L_5M(OH_2)]^{n+} \leftrightarrows [L_5M(OH)]^{(n-1)+} + H^+_{aq} \qquad (IX.18)$$

Suite à ce type de processus, particulièrement pour des centres métalliques ayant des degrés d'oxydation élevés, l'eau coordinée est relativement *acide* – l'eau coordinée à $Fe^{III}$ est plus acide que l'acide acétique! Les autres exemples présentés dans le tableau IX.4 sont aussi suffisamment suggestifs:

Tableau IX.4. Valeurs $pK_a$ pour l'eau coordinée.

| | $pK_a$ |
|---|---|
| $H_2O$ | 15,6 |
| $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ | 9,5 |
| $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ | 5,0 |
| $[V(H_2O)_6]^{3+}$ | 2,9 |
| $Fe(H_2O)_6]^{3+}$ | 2,0 |

Observons la *relation synergique* entre le *degré d'oxydation du centre métallique* et le *degré de polarisation des ligands*, dans ce cas l'eau:

- ✓ des degrés d'oxydation élevés des centres de coordination déterminent une polarisation marquée, c'est-à-die une acidité élevée de l'eau;
- ✓ l'augmentation de l'acidité de l'eau se traduit par une tendance plus marquée pour la formation des anions hydroxyle (ligands anioniques);
- ✓ les ligands anioniques ont la propriété de stabiliser les degrés d'oxydation élevés du centre métallique.

Analysons, dans ce qui suit, quelques exemples.

- Le comportement des *ions du vanadium en solution aqueuse* est très différent:

➢ Les solutions (de couleur violet-pâle) des sels de vanadium (II) contiennet de ions $[V(H_2O)_6]^{2+}$; l'effet polarisant du $V^{2+}$ est faible et, dans la solution aqueuse, l'espèce $[V(H_2O)_6]^{2+}$ devrait être dominante; en fait, les solutions aqueuses du V(II) sont instables: les ions métalliques réduisent l'eau.

- ➤ Le cation $V^{3+}$ est plus polarisant, ce qui conduit, en solution aqueuse, à un équilibre:

$$[(H_2O)_5V(OH_2)]^{3+} \leftrightharpoons [(H_2O)_5V(OH)]^{2+} + H^+_{aq}$$

La valeur $pK_a = 2{,}9$ (voir tableau IX.4) signifie que l'ion $[V(H_2O)_6]^{3+}$ est stable seulement en solutions très acides ou dans des réseaux cristallins.

- ➤ Le pouvoir polarisant du vanadium (IV) est encore plus grand.

La première étape du procès de déprotonation n'est pas observée en solution aqueuse; l'ion $[(H_2O)_5V(OH)]^{3+}$ peut être présent seulemet dans des solutions très acides.

L'espèce dominante dans la solution est le produit de la *deuxième déprotonation*; celui-ci peut être un ion *bis(hydroxy)tétraaqua* ($[(H_2O)_4V(OH)_2]^{2+}$) ou une espèce *oxopentaaqua* ($[(H_2O)_5V(=O)]^{2+}$); le groupement *oxo* étant un π-donneur, stabilise le degré d'oxydation élevé du vanadium, ainsi que l'espèce correspondante sera la dominate:

$$[(H_2O)_5V(OH_2)]^{4+} \leftrightharpoons [(H_2O)_5V(OH)]^{3+} + H^+_{aq}$$

$$[(H_2O)_5V(OH)]^{3+} \leftrightharpoons [(H_2O)_5V(=O)]^{2+} + H^+_{aq}$$

L'espèce bleue $[(H_2O)_5V(=O)]^{2+}$ est le *cation vanadyle*, qui est souvent représenté $VO^{2+}$; en fait, le centre de vanadium est encore suffisamment polarisant et en milieu aqueux s'établit un troisième équilibre de déprotonation, avec formation du cation complexe :

$$[(H_2O)_5V(=O)]^{2+} \leftrightharpoons [(H_2O)_4V(=O)(OH)]^{+} + H^+_{aq}$$

- Une situation similaire est observée dans le cas des *ions du fer en solutions aqueuses*:

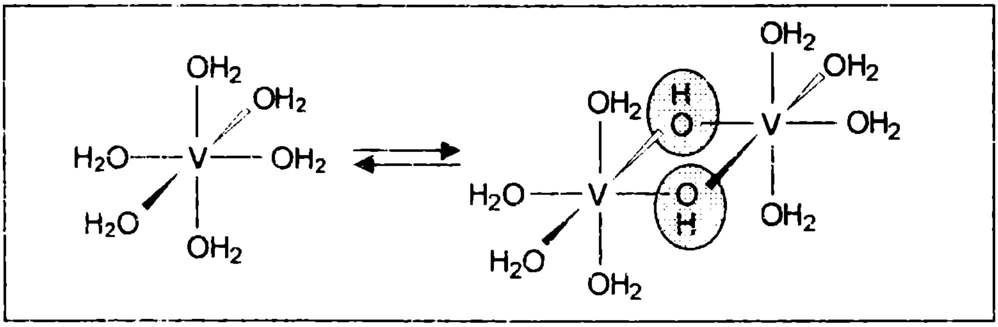
- ➤ Les solutions des sels du fer (II) contiennent le cation $Fe(H_2O)_6]^{2+}$, vert-pâle; la couleur plus foncée observée usuellement est due à l'oxydation avec l'air atmosphérique.
- ➤ Le composé solide $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ est violet très pâle et contient le cation $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; les solutions aqueuses de ce composé ont des différentes nuances de jaune, dues aux espèces déprotonées (qui présentent une transition de transfert de charge dans le domaine UV proche). Ces solutions aqueuses contiennent des espèces mono- et di-déprotonées (observer la différence par comparaison à vanadium (IV), ayant le degré d'oxydation plus élevé).

$$[(H_2O)_5Fe(OH_2)]^{3+} \leftrightharpoons [(H_2O)_5Fe(OH)]^{2+} + H^+_{aq}$$

$$[(H_2O)_4Fe(OH_2)]^{2+} \leftrightharpoons [(H_2O)_4Fe(OH)_2]^{2+} + H^+_{aq}$$

La *déprotonation de l'eau coordinée* avec formation des ligands *hydroxyle* est fréquemment associée avec la formation des *complexes polynucléaires*, l'anion $OH^-$ jouant le rôle d'*agent de pontage*. Ce phénomène est connu sous le nom de *"olation"* et il a été premièrement décrit par Werner.

- Le phénomène est présent, par exemple, dans le cas de $[V(H_2O)_6]^{3+}$, qui forme un complexe dinucléaire ($\lg K = 4,0$):


OH2
OH2
H2O
V
OH2
H2O
OH2
OH2
OH2
H
O
V
OH2
H2O
V
O
H
OH2
H2O
OH2
OH2

- Dans le cas des composés du fer (III) le processus peut continuer, générant des ligands pontants du tpe *oxo*:

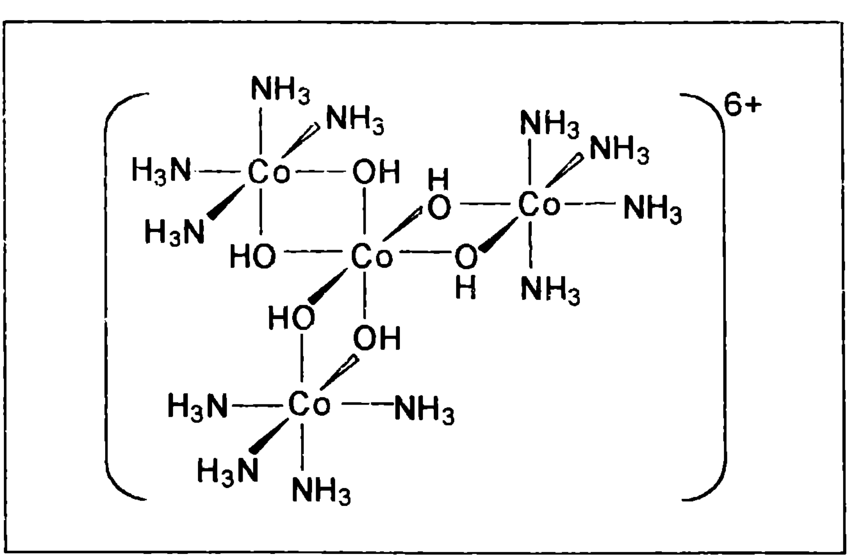
  $2[(H_2O)_5Fe(OH_2)]^{3+} \rightleftharpoons [(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+} + 2H^+_{aq}$ ($\lg K = 3,3$)

  $[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+} \rightleftharpoons [(H_2O)_4Fe(O)_2Fe(H_2O)_4]^{2+} + 2H^+_{aq}$

  C'est seulement le début d'un entier processus qui conduira finalement à la formation de l'oxyde hydraté.

En fait, dans les solutions neutres ou basiques, se passe une *transformation presque continuelle*: espèces mononucléires → espèces polynucléires du type "olate" → état colloïdal ou solide.

Par exemple, le premier composé chirale purement inorganique" (voir figure V.3)"est un *"olate"*:

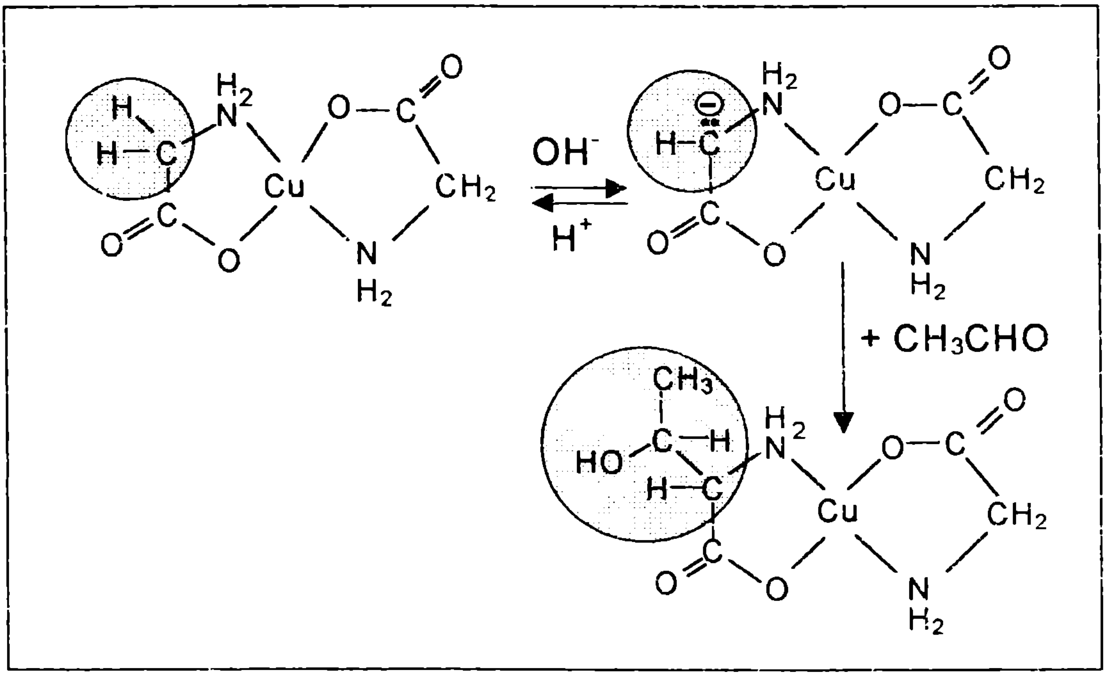

NH3
NH3
H3N
Co
OH
H3N
HO
Co
HO
OH
H
O
O
H
NH3
NH3
Co
NH3
NH3
H3N
Co
NH3
H3N
NH3
6+

## Réactions impliquant d'autres espèces chimiques

Ce type de réactions des ligands coordinés sont importantes notamment dans la *synthèse* des autres composés complexes.

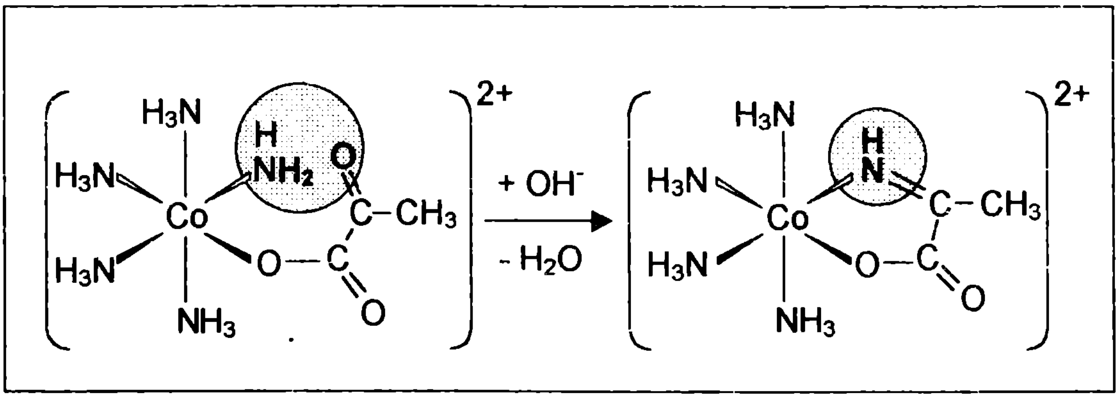
Dans les chapitres s'occupant des ligands et des géométries de coordination certains exemples ont été traités. Rappelons les catégories les plus fréquentes:

- Réactions de *condensation aldolique*, générées par la polarisation supplémentaire de la liaison *α*-C-H d'un amino-acide coordiné à un centre métallique, par exemple:

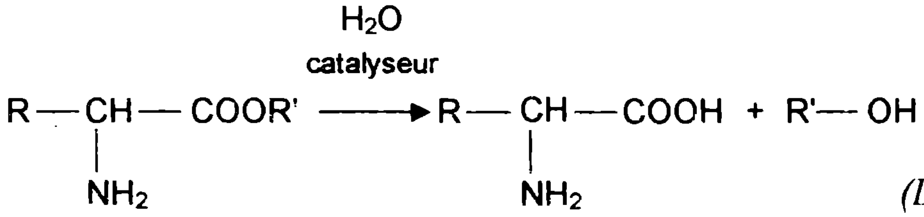


- Réactions avec formations de *bases Schiff* (condensation des aldéhydes ou des cétones avec les amines primaires).

  Notons, par exemple, la condensation d'une molécule d'ammoniaque avec le carbonyle situé en *cis*:



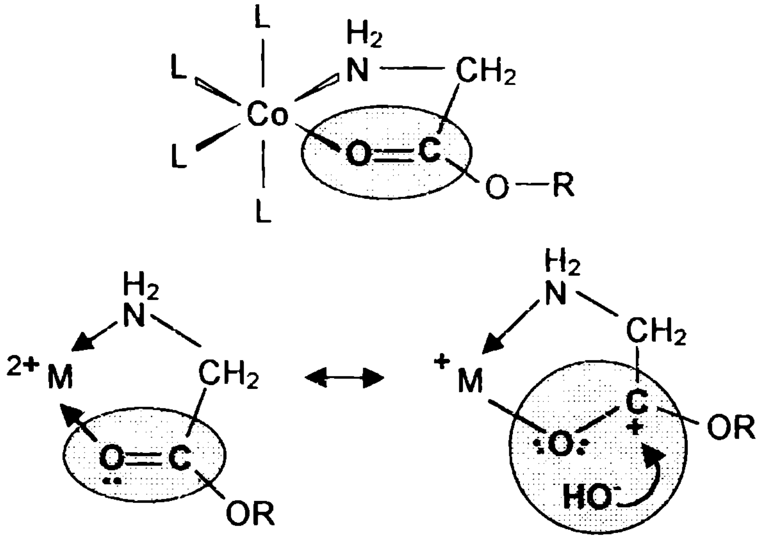
- Les *esthères des amino-acides*, stables à pH neutre, peuvent être *hydrolysés* plus facilement en présence d'un ion métallique ($Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$, $Mg^{2+}$):



$$\mathrm{R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOR'} \xrightarrow{\substack{H_2O\\ \text{catalyseur}}} \mathrm{R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + R'-OH}$$

*(IX.19)*

La coordination (1:1) de l'esthère à un centre métallique favorise ces réactions, ayant comme effet la modification de la densité électronique au niveau du groupement carbonyle, ce qui rend plus efficace l'attaque du réactant nucléophyle ($OH^-$):

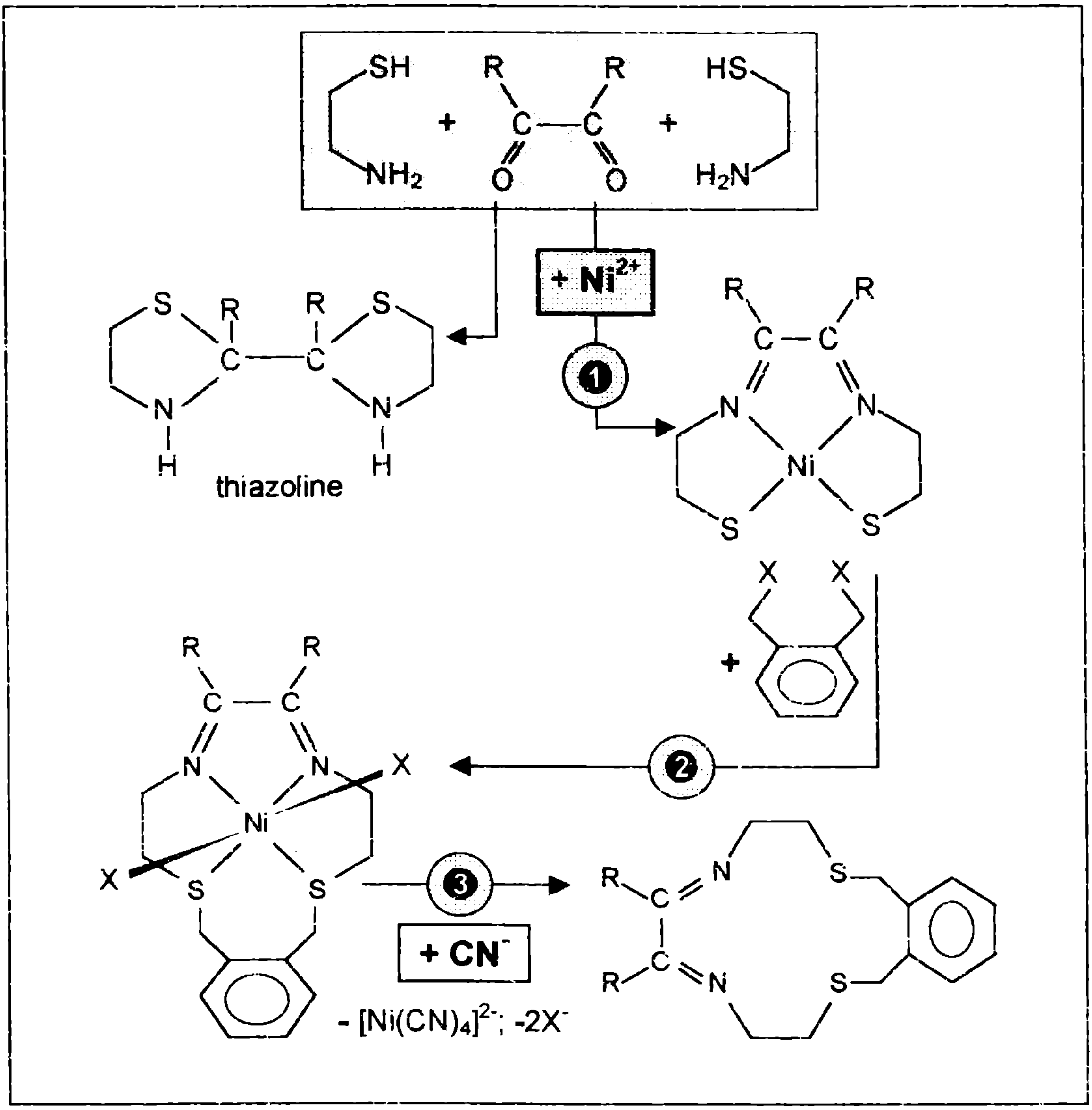


◆ *Effet "template"*

Cette fois, c'est la *géométrie du ligand coordiné* qui sera modifiée comme conséquence de l'effet de l'ion métallique; le changement de géométrie change le cours des certaines réactions.

Ainsi, la présence d'un ion métallique peut changer l'évolution "normale" (celle observée en absence de celui-ci) de la réaction entre deux composés organiques difonctionnels: au lieu d'un produit *linéaire* de condensation, c'est un *composé cyclique* (jouant le rôle de *ligand chélate* pour l'ion métallique en question) qui va se former.

Un tel exemple est le suivant:


SH
R
R
HS
+
C
C
+
NH₂
O
O
H₂N
+ Ni²⁺
S
R
R
S
C
C
N
N
H
H
thiazoline
❶
R
R
C
C
N
N
Ni
S
S
X
X
+
❷
R
R
C
C
N
N
X
Ni
X
S
S
❸
+ CN⁻
- [Ni(CN)₄]²⁻; -2X⁻
R
C
N
S
C
R
N
S

Dans l'exemple ci-dessus les deux composés organiques sont une α-dicétone et un aminothiole:

- ➢ Normalement, la condensation (1:2) de ces deux composés a comme produit une thiazoline.
- ➢ En présence d'acétate nickel (II) l'évolution du même système sera différente:
  - ❶: c'est le nickel qui détermine une manière de condensation qui a comme résultat un chélate tétradentate;
  - ❷: le composé ainsi formé peut réagir avec un dérivé dihalogéné, avec formation d'un macrocycle;
  - ❸: le ligand macrocyclique peut être isolé en intéressant l'ion métallique dans une combinaison plus stable, telle que $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Soulignons encore une fois que les composés organiques ci-dessus utilisés, eux seules, ne peuvent pas suivre les réactions présentées dans la partie droite du schéma; c'est l'aptitude de l'ion métallique pour la formation de certains composés complexes qui représente le facteur "mobiliseur" pour la séquene de réactions ❶, ❷, ❸.

Dans des telles circonstances, l'importance de ce type de réactions dans des buts synthétiques devient évidente: la formation d'un grand nombre de composés macrocycliques et du type "cage" a été possible grace à *"l'effet template"* et il est fortement probable que l'avenir rendra la contribution de cet effet encore plus importante, notamment dans la syntése supramoléculaire.

### *Réactions de transfert d'électrons*

Rappelons que pour les réactions de substitution deux évolutions étaient possibles (correspondant aux mécanismes associatif, respectivement dissociatif).

La situaiton est pareille, sur certains aspects, dans le cas des réactions de transfert d'électrons: elles peuvent suivre aussi deux voies différentes.

La distinction entre les *deux mécanismes* est ici encore plus clairement définie, étant donné qu'on n'a plus un continuum de réactions suivant des voies intermédiaires entre les deux extrêmes.

Ces deux mécanismes extrêmes attribués aux réactions de transfert des électrons entre deux complexes sont nommés *"de sphère intérieure"*, respectivement *"de sphère extérieure"*.

- Le mécanisme *"de sphère extérieure"* exclut tout intermédiaire lié par covalence: l'électron "saute" simplement d'un centre métallique à l'autre.
- Un deuxième mécanisme, nommé *"de sphère intérieure"* implique la formation d'un pont covalent qui sera le "myoen de transport" de l'électron (des électrons) dans le procés de transfert électronique.

Analysons, dans ce qui suit, les caractéristiques les plus significatives de ces deux mécanismes des réactions rédox.

◆ Mécanisme *"de sphère extérieure"*

L'évolution d'une réaction de transfert d'électrons entre deux complexes dans les termes de ce mécanisme est illustrée dans la figure IX.22:

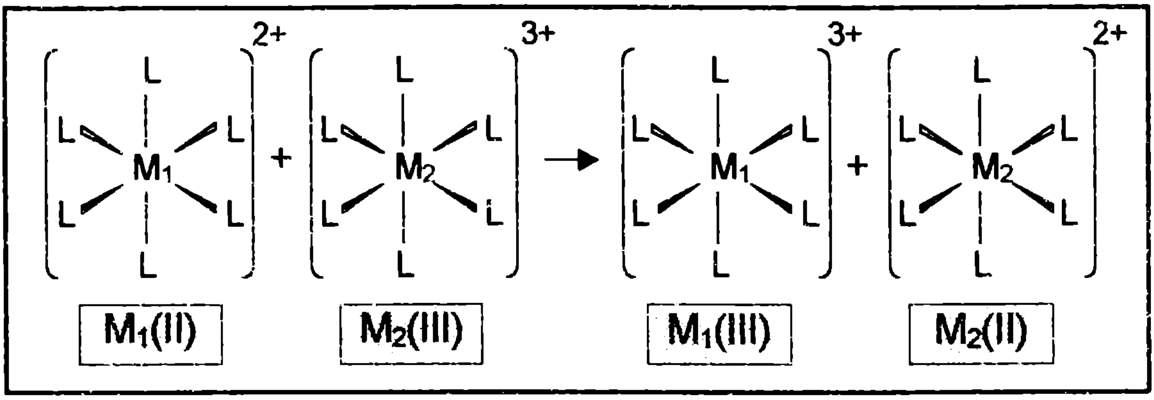


*Figure IX.22*. Schéma du mécanisme *"de sphère extérieure"*

- Rappelons que les complexes ayant des centres métalliques $d^3$ ou $d^6$ *"bas spin"* sont *cinétiquements inertes* à l'égard de la substitution ou du déplacement des ligands, ce qui indique l'absence d'un intermédiaire dimère dans le processus de transfert électronique entre *deux complexes cinétiquement inertes*.

  Autrement dit, dans le cas du transfert électronique entre *deux complexes cinétiquement inertes* c'est le mécanisme *"de sphère extérieure"* qui est le plus probable.

Les études typiques de ces systèmes concernent des complexes de $Co^{III}$, $Cr^{III}$, $Fe^{II}$, $Ru^{II}$ et $Os^{II}$.

Un tel exemple typique est le suivant:

$$\underset{\substack{d^6 \\ \text{inerte}}}{[Ru(bpy)_3]^{2+}} + \underset{\substack{d^6 \\ \text{inerte}}}{[Co(en)_3]^{3+}} \leftrightharpoons \underset{\substack{d^5 \\ \text{labile}}}{[Ru(bpy)_3]^{3+}} + \underset{\substack{d^5 \\ \text{labile}}}{[Co(en)_3]^{2+}}$$

- Dans le cas des systèmes où *les deux complexes sont labiles* un telle généralisation n'est plus possible.

Les vitesses de réaction ne donnent pas toujours des informations concluantes, étant donné que les constantes de vitesse des réactions dont le mécanisme est *"de sphère extérieure"* rangent dans l'intervalle $10^{-9} - 10^{10}$ $s^{-1}$.

Généralement, *on assume* que, en absence des preuves d'un transfert de ligands, le mécanisme de la réaction rédox est *"de sphère extérieure"*.

Certaines *interprétations quantitatives de la vitesse des réactions par "sphère extérieure"* sont toutefois possibles.

Ainsi, il est possible de déterminer la constante de vitesse $k_{12}$ de la réaction de deux ions complexes, $[M^1L_6]^{2+}$ et $[M^2L_6]^{3+}$ (relation *IX.20*):

$$[M^1L_6]^{2+} + [M^2L_6]^{3+} \rightarrow [M^1L_6]^{3+} + [M^2L_6]^{2+};\quad k_{12} \qquad (IX.20)$$

Marcus et Husch ont développé une théorie (qui porte leurs noms) qui met en relation la valeur $k_{12}$ avec les constantes de vitesse ($k_{11}$, $k_{22}$) des réactions *"d'auto-échange"* des deux complexes (relations *IX.21*, *IX.22*) et la constante de stabilité $K_{12}$ associée à la réaction de *transfert électronique* (*entre* les deux complexes):

$$[M^1L_6]^{2+} + [M^1L_6]^{3+} \rightarrow [M^1L_6]^{3+} + [M^1L_6]^{2+};\quad k_{11} \qquad (IX.21)$$

$$[M^2L_6]^{2+} + [M^2L_6]^{3+} \rightarrow [M^2L_6]^{3+} + [M^2L_6]^{2+};\quad k_{22} \qquad (IX.22)$$

$$k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}f_{12}} \qquad (IX.23)$$

$$\Delta G^0 = -RTlnK_{éq} \qquad (IX.24)$$

La relation de Marcus (*IX.23*) montre que la vitesse des réactions rédox dépend des valeurs $k_{11}$, $k_{22}$ (qui peuvent être généralement déterminées, par voie directe ou indirecte) et $K_{12}$; $f_{12}$ représente un paramètre cinétique. Sans detailler de plus la théorie Marcus – Husch, soulignons seulement qu'elle permet d'établir (compte tenu de la valeur $k_{12}$) si le mécanisme *"de sphère extérieure"* est opératif.

- Un cas très particulier de *réactions d'auto-échange* est celui où, dans l'équation de la réaction, la partie droite (produits) et la partie gauche (réactants) sont *identiques*.

Soit, par exemple, la réaction:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Fe(H_2O)_6]^{2+} \leftrightharpoons [Fe(H_2O)_6]^{2+} + [Fe(H_2O)_6]^{3+}$$

Dans une telle réaction *aucune variation de l'énergie libre ne se produit*, ainsi que la constante d'équilibre sera égale à l'unité:

$$\Delta G^0 = 0;\ \ln K\,(= -\ G^0/RT) = 0;\ K = 1$$

L'énergie d'activation du processus est ≈ 32 kJ/mole et la constante de vitesse de l'auto-échange $k$ est de 10 $M^{-1}sec^{-1}$.

Deux contributions majeures à l'*énergie d'activation* d'une telle réaction sont associées aux effets de *réarrangement de la première et de la deuxième sphère de coordination* des centres métalliques.

Analysons les *effets énergétiques* caractérisant un tel processus:

- Généralement, pour un atome donné, les ions ayant des degrés d'oxydation plus élevés sont moins volumineux que ceux dont les degrés d'oxydation sont plus basses.

  Par conséquent, dans l'exemple en question, les liens $Fe^{II}$ – O sont plus longues que $Fe^{III}$ – O.

➤ Le transfert d'électrons selon un mécanisme *"de sphère extérieure"* entre les deux centres métalliques *à l'état fondamental* est *beaucoup plus rapide que tout mouvement nucléaire*; autrement dit, le transfert d'électrons est beaucoup plus rapide que toute vibration moléculaire et *les noyaux sont essentiellement statiques durant le transfert électronique.*

○ Supposons que le *transfert électronique* se passe entre les *états fondamentaux* (non-excités) des deux complexes, c'est-à-dire *sans aucun réarrangement préliminaire des liaisons* Fe – O (figure IX.23):

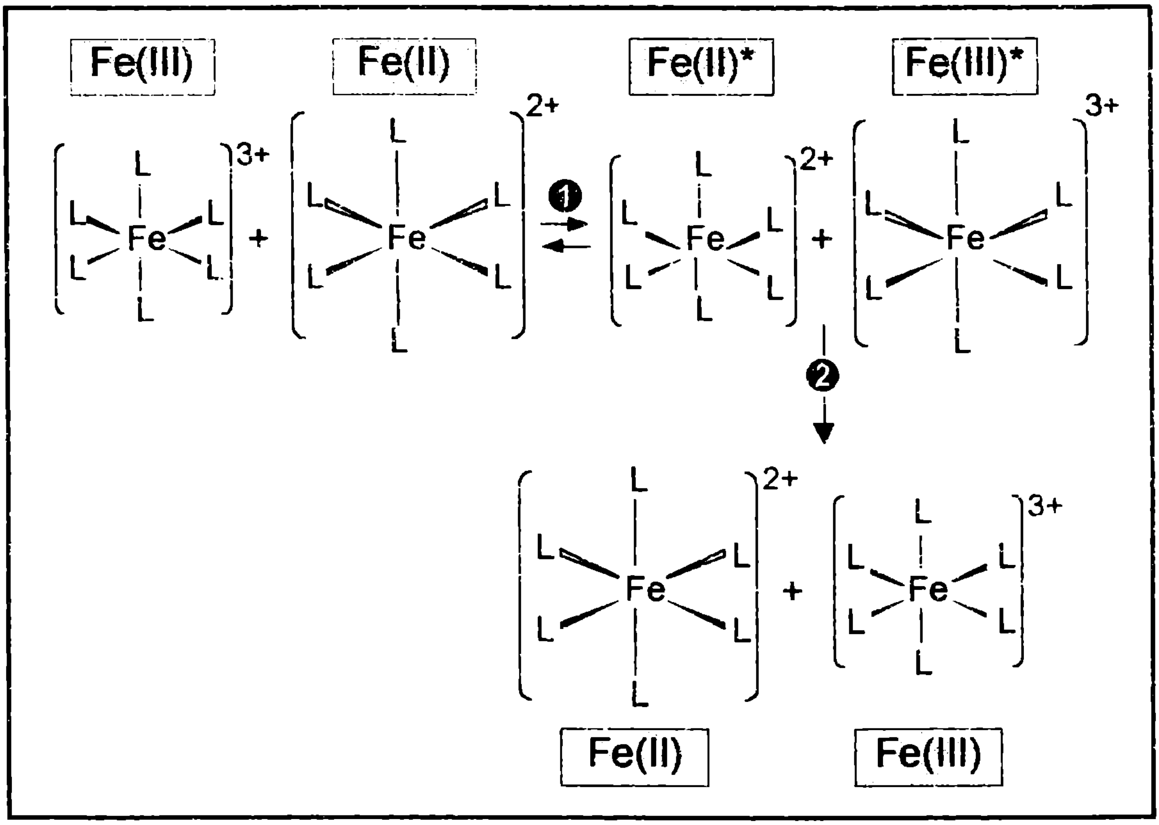


*Figure IX.23*. Conséquences du transfert électronique du type auto-échange entre l'état fondamental d'un complexe de $Fe^{III}$ et l'état fondamental d'un complexe de $Fe^{II}$.

Le processus *hypothétique* illustré dans le schéma IX.24 comporte les étapes suivantes:

❶: Transfert d'un électron de *l'état fondamental* du complexe de $Fe^{II}$ (avec des liaisons Fe – O plus longues) à *l'état fondamental* du complexe de $Fe^{III}$ (avec des liaisons Fe – O plus courtes):

✓ les deux produits de ce transfert seront des *états de vibration excités*: $([Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+})^*$, respectivement $([Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+})^*$;

- ✓ à cet état, le complexe de $Fe^{II}$ résulté suite au transfert électronique aura des liaisons Fe – O *comprimées* et les liaisons Fe – O dans le complexe du $Fe^{III}$ seront *étendues* par rapport aux dimensions normales compte tenu de la taille (la charge) du centre métallique;

❷: Les produits du transfert électronique passent de *l'état excité* à *l'état fondamental*:

- ✓ ce passage concerne nécessairement le *relâchement* des liaisons entre $Fe^{III}$ – O et $Fe^{II}$ – O jusqu'aux valeurs *concordantes* avec chacun des *état d'oxydation* de l'ion métallique;
- ✓ ce relâchement implique une *émission d'énergie*.

Observons que dans la première étape c'étatit *le transfert de l'électron seulement* qui portait une contribution à *l'énergie d'activation* du procés.

Autrement dit, *l'émission d'énergie associée à la deuxième étape n'est balancée par aucun processus complémentaire*, ce qui est en désaccord flagrant avec le premier principe de la thermodinamique.

La conclusion qui découle de ce désaccord est *que le transfert électronique se passe nécessairement entre des états vibrationnellement excités* des deux composés, c'est-à-dire que le *transfert de l'électron* suit *après* un *réarrangement préalable des liaisons Fe – O* dans les deux complexes.

❍ En conséquence, une image plus correcte du transfert électronique selon un mécanisme *"de sphère extérieure"* dans le cas d'une réaction du type *auto-échange* peut être associée à *trois étapes* de déroulement du processus (figure IX.24):

❶: Passage des deux complexes (réactants) de l'état fondamental à l'état excité vibrationnellement:

- ✓ ce phénomène implique un *réarrangement des liaisons Fe – O* dans les deux complexes: *constriction* des liaisons $Fe^{II}$ – O, respectivement *extension* des liaisons $Fe^{III}$ – O, ainsi que à l'état *excité* les deux composés auront des *liaisons Fe – O équivalentes*;
- ✓ ces réarrangements dans la première sphère de coordination des centres métalliques sont accompagnés nécessairement par des *changements au niveau des sphères de solvatation* (sphères extérieures), qui doivent s'adapter aux nouvelles dimensions des cations complexes;
- ✓ les deux catégories de réarrangements sont *endothermiques*.

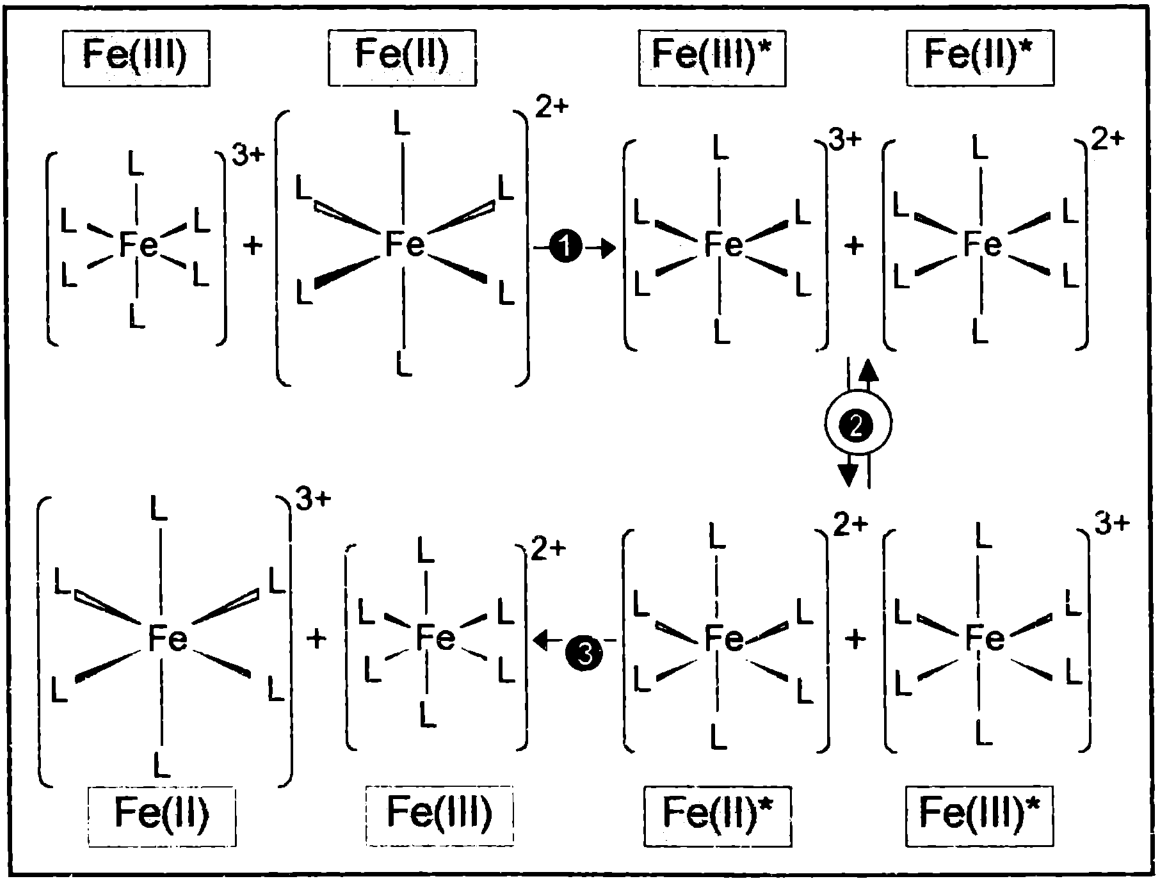


*Figure IX.24.* Évolution du transfert de l'électron dans une réaction du type auto-échgange entre les etats excités vibrationnellement des complexes de $Fe^{II}$ et $Fe^{III}$.

❷: Transfert d'un électron de l'état excité de $Fe^{II}$ à l'état excité de $Fe^{III}$; les produits de ce transfert sont excités vibrationnellement aussi.

❸: Passage des produits du transfert électronique de l'état excité à l'état fondamental, impliquant:

- ✓ réarrangement des liaisons Fe – O dans le sens de l'adéquation aux tailles de ions métalliques (extension pour $(Fe^{II} - O)^*$, respectivement constriction dans le cas de $(Fe^{III} - O)^*$);
- ✓ réarrangement des sphères de solvatation des deux produits (adéquation aux tailles des produits).

Ces phénomènes sont *exothermiques*, en *compensant* le caractère *endothermique* de la *première étape*.

En conclusion:

*L'énergie d'activation associée au transfert de l'électron est le terme unique de l'énergie d'activation du processus entier.*

Ce modèle du mécanisme *"de sphère extérieure"* est en accord avec le principe Franck-Condon selon lequel *le transfert électronique est beaucoup plus rapide que le mouvement moléculaire*. Autrement dit, les positions nucléaires restent "gelées" durant le transfert des électrons.

C'est l'origine des différentes valeurs des constantes de vitesse du type "auto-échange ($k_{11}$, $k_{22}$).

Analysons certaines de ces constantes dans les termes de la configuration $d^n$ des différents états d'oxydation du centre métallique.

❍ Dans le tableau IX.5 sont données les valeurs des constantes de vitesse des réactions d'auto-échange pour certains complexes du *fer*.

Tableau IX.5. Constantes de vitesse d'auto-échange des certains complexes octaédriques du fer.

| Réactions | $k$ ($M^{-1}s^{-1}$) |
|---|---|
| $[Fe(phen)_3]^{2+} + e^- \rightarrow [Fe(phen)_3]^{3+}$ | $10^8$ |
| $[Fe(CN)_6]^{4-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$ | $10^3$ |
| $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + e^- \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+}$ | 10 |

Une justification des valeurs $k$ différentes dans le tableau IX.5 découle des observations suivantes:

- Les structures électroniques du cation métallique dans les deux complexes sont $d^6$ ($Fe^{II}$), respectivement $d^5$ ($Fe^{III}$);
- Suite à la nature des ligands, les aqua-complexes sont du type *"haut spin"*, pendant que ceux ayant des ligands $CN^-$ ou *phen* son *"bas spin"*;
- Dans le cas des complexes avec $CN^-$ et *phen* l'interconversion des ions $t_{2g}^6$ $Fe^{II}$ et $t_{2g}^5$ $Fe^{III}$ implique simplement la perte ou la réception d'un électron dans le niveau $t_{2g}$:
  - ✓ étant donné que ces orbitales sont orientées *vers les ligands*, le transfert d'électron sera accompagné de changements mineurs des répulsions électrons (du fer) – ligands, et par conséquence, de *changements* toujours *mineurs des distances Fe – atomes ligands*;
  - ✓ les modifications mineures des distances Fe-ligands sont associées à des valeurs *basses* de *l'énergie d'activation du transfert électronique*, et, par suite, à des valeurs élevées de la constante de vitesse $k$.

- Dans les aqua-complexes sont impliqués des états $t_{2g}{}^{4}e_g{}^{2}$ ($Fe^{II}$) et, respevcivement, $t_{2g}{}^{3}e_g{}^{2}$ ($Fe^{III}$); le transfert de l'électron implique toujours les orbitales $t_{2g}$ seulement.
  - ✓ la valeur *k* est pourtant significativement plus basse que dans le cas du ligand *phen*; la différence est associée à l'impliquation des orbitales π* du ligand *phen* dans le transfert électronique.

❍ Une différence intéressante est observée dans le cas des complexes du *cobalt* ($Co^{III}$: $d^6$; $Co^{II}$: $d^7$).

Soit, par exemple, la réaction:

$$\underset{\substack{t_{2g}{}^{6}\\ \text{bas spin}}}{[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}} + e^- \rightleftharpoons \underset{\substack{t_{2g}{}^{5}e_g{}^{2}\\ \text{haut spin}}}{[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}} \qquad k = 10^{-9}\ M^{-1}s^{-1}$$

On observe que dans ce cas le transfert d'un électron se produit avec le *changement de l'état de spin*, ce qui a comme conséquence *deux contributions différentes à l'énergie d'activation élevée de l'auto-échange* (voir la valeur très basse de la constante *k*):

- Les complexes *haut spin* de $Co^{II}$ possèdent deux électrons dans les orbitales $e_g$; ces orbitales sont orientées *directement vers les ligands* et on attend que l'interaction électrons-ligands (répulsion forte) ait comme résultat des distances Co-ligands plus longues.
- Dans les deux complexes les distances Co-N sont: $Co^{II}$-N: 2,11 Å; $Co^{III}$-N: 1,93 Å.
- Les deux contributions ci-dessus mentionnées à la valeur si élevée de l'énergie d'activation du transfert électronique, sont, par suite, les suivantes:
  - ✓ la *différence entre les liaisons* Co-N dans les deux complexes;
  - ✓ la nécessité d'un *réarrangement électronique* associé au procés de transfert (on n'a plus un simple déplacement de l'électron d'un centre métallique à l'autre).
- En mêmes raisons que celles soulignées par le principe Franck-Condon, le transfert doit se produire entre des états *excités électroniquement*:

$$\underset{t_{2g}{}^{6}}{Co^{III}} \rightarrow \underset{t_{2g}{}^{5}e_g{}^{1}}{(Co^{III})^*} \rightarrow \underset{t_{2g}{}^{5}e_g{}^{2}}{Co^{II}}$$

$$\underset{t_{2g}{}^{5}e_g{}^{2}}{Co^{II}} \rightarrow \underset{t_{2g}{}^{6}e_g{}^{1}}{(Co^{II})^*} \rightarrow \underset{t_{2g}{}^{6}}{Co^{III}}$$

Une image comparative des réactions d'auto-échange $Co^{III}L_6$ / $Co^{II}L_6$ pour des différents complexes du cobalt est donnée dans le tableau IX.6:

*Tableau IX.6.* Constantes de vitesse d'auto-échange des certains complexes du cobalt.

| Réactions | $k$<br>($M^{-1}s^{-1}$) |
|---|---|
| ① $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+} + e^- \leftrightharpoons [Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}$<br>$t_{2g}^6$ $t_{2g}^5e_g^2$<br>bas spin haut spin | $10^{-9}$ |
| ② $[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+} + e^- \leftrightharpoons [Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$<br>$t_{2g}^6$ $t_{2g}^5e_g^2$<br>bas spin haut spin | 1 |
| ③ $[Co^{III}(bpy)_3]^{3+} + e^- \leftrightharpoons [Co^{II}(bpy)_3]^{2+}$<br>$t_{2g}^6$ $t_{2g}^6e_g^2$<br>bas spin haut spin | 1 |

Les valeurs différentes des constantes de vitesse des réactions d'auto-échange ($k$) présentées dans le tableau IX.6 ont les justifications suivantes:

- ✓ La réaction ② est plus rapide que ① parce que l'eau est un ligand de champ plus faible que l'ammoniaque; par suite, l'énergie d'activation nécessaire à la formation des états excités est plus basse et les changements des distances Co-ligands sont plus faibles.
- ✓ La réaction ③ est aussi plus rapide que ① parce que le ligand *bpy* est de champ fort et le changement de l'état d'oxydation n'exige plus un réarrangement électronique; dans ce cas-ci, le processus est comparable au celui mentionné pour les complexes *bas spin* du fer.

### ◆ Mécanisme *"de sphère intérieure"*

Observons que ce mécanisme est restraint aux complexes contenant au moins un ligand qui peut ponter deux centres métalliques différents (anions halogénure, hydroxy ou oxo, groupements amido, thiocyanate, pyrazine, 4,4'dipyridile etc.).

Un schéma de ce mécanisme est illustré dans la figure IX.25:

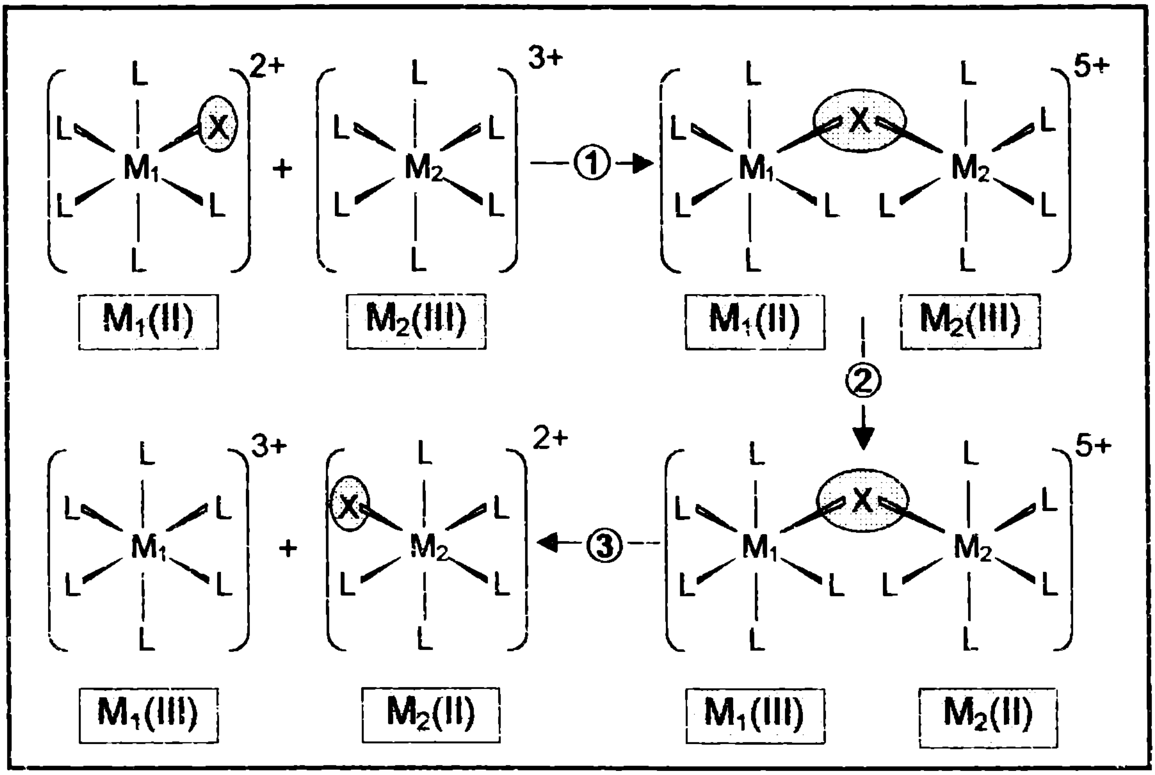


*Figure IX.25*. Schéma du mécanisme "de sphère intérieure".

Ce schéma met en évidence un phénomène possible: le ligand X, monodentate dans le composé monomère, est *transféré* entre les centres $M_1$ et $M_2$ par l'intermédiaire d'une espèce dimère où X est un ligand pontant.

Bien que ce transfert n'est pas une conséquence nécessaire du mécanisme *"de sphère intérieure"* il arrive souvent et il représente une méthode pour établir le type de mécanisme du transfert électronique.

Le transfert électronique entre deux complexes suit donc, dans les termes les plus généraux de ce mécanisme, trois *étapes*:

①: $M_1^{II}L_6 + XM_2^{III}L'_5 \leftrightharpoons L_5M_1^{II}\text{-}X\text{-}M_2^{III}L'_5 + L$ *(IX.25)*

②: $L_5M_1^{II}\text{-}X\text{-}M_2^{III}L'_5 \leftrightharpoons L_5M_1^{III}\text{-}X\text{-}M_2^{III}L'_5$ *(IX.26)*

③: $L_5M_1^{III}\text{-}X\text{-}M_2^{III}L'_5 \rightarrow \text{produits} \begin{cases} M_1^{III}L_5X + M_2^{II}L'_6 & (IX.27) \\ \text{ou} & \\ M_1^{III}L_6 + M_2^{II}L'_5X & (IX.27') \end{cases}$

➢ Pendant la première étape se forme une espèce *dinucléaire* par pontage d'un ligand entre les deux centres métalliques.

Cet intermédiaire dinucléaire s'appelle aussi *précurseur* et sa formation implique la *substitution* d'un ligand de la sphère de coordination de l'un des deux centres métalliques.

Un tel processus sera *énergétiquement bas* si *au moins l'un* des deux centres métalliques est *labile*.

➢ Dans la deuxième étape se produisent deux processus:

- ✓ un *réarrangement du précursseur*, au niveau de la sphère de coordination de chacun des centres métalliques: distorsion des liaisons centres métalliques – ligands (première sphère de coordination) et de l'arrangement géométrique des molécules de solvant (deuxième sphère de coordination de l'ensemble dimère) dans la manière signalée pour le mécanisme *"de sphère estérieure"*;
- ✓ le transfert de l'électron (des électrons) entre les deux centres métalliques.

Le produit de cette étape est toujours dimère, il étant dénommé *successeur*.

➢ Dans la troisième étape le successeur est détruit, formant les produits. Le transfert de l'agent de pontage X a lieu (avec $M_1^{III}L_5X$ comme l'un des produits et $M_2^{II}L'_6$, l'autre) lorsque $M_1^{III}$ est inerte à la subsitution et $M_2^{II}$ est labile.

En principe, suivant le cas, chacune de ces trois étapes peut être l'étape *déterminante de vitesse*.

À partir de *l'énergie de stabilisation en champ des ligands* il est relativement facile à prevoir si le transfert d'électrons dans un système donné suit le mécanisme "de sphère intérieure".

On a justement réitéré l'idée que les complexes ayant des centres métalliques $d^3$ ou $d^6$ *"bas spin"* sont *cinétiquements inertes* et subissent avec difficulté des réactions impliquant la substitution ou le déplacement des ligands. Par suite, le transfert électronique entre deux complexes suivra le mécanisme *"de sphère intérieure"* si seulement au moins l'un d'eux est *labile* à l'égard de la substitution.

Suivons les trois étapes de ce mécanisme pour la réaction:

$$[Co^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow \text{produits}$$

✓ la première étape sera la formation du dimère avec le *chlorure en pont*, étant donné que l'anion chlorure est un pont meilleur que les molécules neutres $NH_3$ ou $H_2O$.

✓ le centre $Co^{III}$ ($d^6$) est cinétiquement inerte, mais $Cr^{II}$ ($d^4$) est labile; par conséquent, l'intermédiaire dimère se forme par déplacement d'une molécule d'eau attachée au $Cr^{II}$, en conservant la liaison $Co^{III} - Cl^-$:

$$[Co^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} \underset{-H_2O}{\rightleftharpoons} [(NH_3)_5Co^{III}(\mu - Cl)\,Cr^{II}(H_2O)_5]^{4+}$$

$d^6$ $d^4$ $d^6$ $d^4$

inerte labile inerte labile

✓ en supposant, théoriquement, que le transfert électronique n'aura pas lieu, ce dimère sera détruit par la rupture de la liaison la plus faible, $Cr^{II}$ - $Cl^-$, en revenant ainsi aux composés initiels;

✓ si le transfert d'électron (de $Cr^{II}$ à $Co^{III}$) se produit, il va se passer par l'intermédiaire du pont chlorure; le dimère devient ainsi $Co^{II} - (\mu - Cl^-) - Cr^{III}$, où le centre $Co^{II}$ ($d^7$) est labile, pendant que l'autre centre métallique, $Cr^{III}$ ($d^3$) est inerte:

$$[(NH_3)_5Co^{III}(\mu - Cl)\,Cr^{II}(H_2O)_5]^{4+} \rightleftharpoons [(NH_3)_5Co^{II}(\mu - Cl)\,Cr^{III}(H_2O)_5]^{4+}$$

$d^6$ $d^4$ $d^7$ $d^3$

inerte labile labile inerte

✓ dans ce deuxième dimère, c'est la liaison $Co^{II} - Cl^-$ qui est la plus faible et c'est elle qui va se rompre avec formation des produits de réaction: le centre labile $Co^{II}$ ($d^7$) va s'attacher une molécule d'eau, ainsi que la troisième étape de la réaction peut être considérée la suivante:

$$[(NH_3)_5Co^{II}(\mu\text{-}Cl)Cr^{III}(H_2O)_5]^{4+} \rightleftharpoons [Co^{II}(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + [Cr^{III}(H_2O)_5Cl]^{2+}$$

$d^7$ $d^3$ $d^7$ $d^3$

labile inerte labile inerte

Dans ce système, le transfert du ligand chlorure d'un centre métallique à l'autre se produit vraiment; il est une conséquence nécessaire du mécanisme par "sphère intérieure" et, le même temps, une preuve de ce mécanisme.

Étant donné que le transfert de l'électron (des électrons) se fait par l'intermédiaire du ligand qui peut accomplir le rôle de pont, la présence dans la sphère de coordination de l'un des centres métalliques d'un ligand organique ayant des *électrons π délocalisés* est un facteur favorisant la réaction d'oxydo-réduction.

En somme, on peut *prédire* l'évolution d'une réaction de transfert d'électrons entre deux composés complexes selon un mécanisme "*de sphère intérieure*" lorsque sont accomplies les conditions suivantes:

- au moins l'un des complexes est cinétiquement labile;
- au moins l'un des ligands peut jouer le rôle de pont entre les deux centres métalliques.

La présence d'un ligand ayant des liaisons π délocalisées augmente la probabilité de ce mécanisme et il est indubitablement prouvé lorsque le transfert électronique est accompagné par le transfert du ligand susceptible de pontage entre les deux centres métalliques.

Les réactions de transfert d'électrons (des composés complexes) ont des appliquations pratiques des fois spectaculaires; leur implication dans des processus photochimiques représente un domaine d'intérêt majeur, notamment pour la biochimie et pour le champ des énergies non-conventionnelles.

En conclusion:

La chimie des composés de coordination implique des procssus durant lesquels les phénomènes peuvent être très différents; leur connaissance suppose l'étude de leur évolution stéréochimique autant que de leur mécanisme.

On doit signaler, pourtant, que dans nos jours même, une vraie compréhension théorique de ces phénomènes est encore dans son enfance et que des clarifcations importantes sont à attendre dans les années à venir.

# X.

# ANNEXES

## ANNEXE I

## Modèle Krishnamurthy et Schaap

Ce modèle offre une modalité de déduire les *énergies relatives des orbitales **d** dans des champs cristallins de géométries variées*. Ce modèle a, comme principe, *l'additivité des effets des groupes combinés de ligands*

Selon ce modèle, les trois *groupes primaires* de ligands sont les suivants:

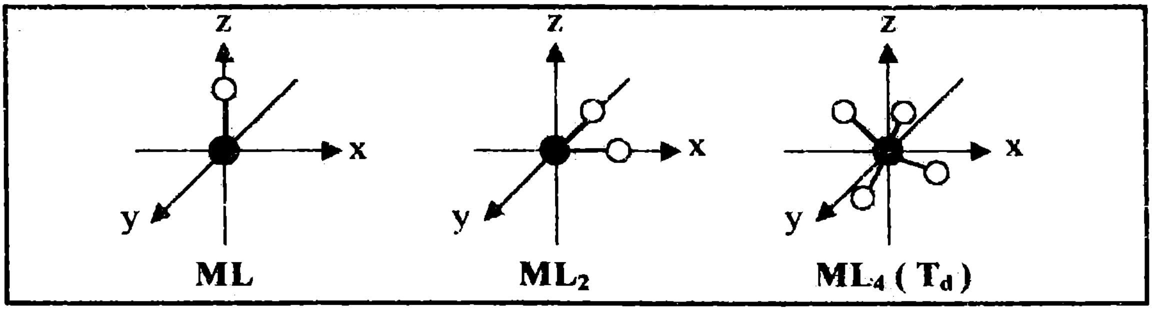


*Figure X.1.* Groupes primaires de ligands.

En effet, les géométries usuellement rencontrées peuvent être construites à partir de ces trois groupes primaires:

- ✓ **M–L**: au long de l'axe *z*;
- ✓ **$ML_2$**: géométrie A-2 (deux ligands situés sur les axes *x*, *y*, formant donc un angle de 90°), symétrie $C_{2v}$;
- ✓ **$ML_4$**: géométrie T-4, symétrie $T_d$ (*tétraèdre régulier*).

*Tableau X.1.* Énergies relatives des orbitales *d* pour les groupes primaires:

| Groupe | **Energies relatives** (unités *Dq*) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $d_{z^2}$ | $d_{x^2-y^2}$ | $d_{xy}$ | $d_{xz}$ | $d_{yz}$ |
| **M –L** | 5,14 | -3,14 | -3,14 | 0,57 | 0,57 |
| **$ML_2$** | -2,14 | 6,14 | 1,14 | -2,57 | -2,57 |
| **$ML_4$** | **-2,67** | **-2,67** | **1,78** | **1,78** | **1,78** |

Le raisonnement proposé par ce modèle est le suivant :

- Le champ correspondant pour un complexe *linéaire* $\mathbf{ML_2}$ (L-2, $D_{\infty h}$) est deux foix plus fort que celui d'un groupe **M – L**, ainsi que les énergies de chacune des orbitales seront doubles.
- Le champ *plan-carré* (plan *xy*, géométrie SP-4, symétrie $D_{4h}$) est deux fois plus fort que le champ du groupe primaire $\mathbf{ML_2}$ (angulaire, A-2, angle de 90°).
- L'addition des énergies déduites pour les orbitales *d* dans un arrangemnet plan-carré de quatre ligands (plan *xy*, SP-4, $D_{4h}$) avec celles correspondantes à l'arrangement linéaire $\mathbf{ML_2}$ (L-2), conduit aux valeurs relatives des énergies des orbitales *d* dans un champ *octaédrique* ($\mathbf{ML_6}$ , géométrie OC-6, symétrie maximale $O_h$):

| Groupe | **Energies relatives** (unités *Dq*) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $d_{z^2}$ | $d_{x^2-y^2}$ | $d_{xy}$ | $d_{xz}$ | $d_{yz}$ |
| $\mathbf{ML_4}$ (SP$_{xy}$-4, $D_{4h}$) | -4,28 | 12,28 | 2,28 | -5,14 | -5,14 |
| $\mathbf{ML_2}$ (L$_z$-2, $D_{\infty h}$) | 10,28 | -6,28 | -6,28 | 1,14 | 1,14 |
| $\mathbf{ML_6}$ (OC-6, $O_h$) | **6,00** | **6,00** | **-4,00** | **-4,00** | **-4,00** |

Par suite le champ cristallin *octaédrique*, V($O_h$), correspond à:

$$V(O_h) = 2V(ML) + 2V[ML_2(D_{\infty h})]$$

- L'intensité d'un champ ayant la géométrie de *pyramide tétragonale*, SPY-4, symétrie $C_{4v}$, sera:

$$V(C_{4v}) = V(ML) + 2V[ML_2(D_{\infty h})] \text{ ou bien } V(C_{4v}) = V(O_h) + V(ML).$$

- L'énergie potentielle totale pour *six unités de charge* situées dans le plan *xy* est la même pour n'importe quelle des situations suivantes:
  - ✓ **–3** unités de charge au long de l'axe *x* et autres **–3** unités au long de l'axe *y*;
  - ✓ –1½ unités sur chacune des demi-axes ±*x*, ±*y*;
  - ✓ six unités dans un arrangement hexagonal plan.

Pour trois unités de charge dans un arrangement plan-trigonal $\mathbf{ML_3}$, l'effet sera la moitié de celui correspondant à l'existence de six charges dans un plan; la multiplication par 3/2 des énergies des orbitales ***d*** dans le cas du groupe $ML_2$ (L-2, 90°) conduit aux énergies de trois unités de charge, réparties dans n'importe lequel des arrangemets suivants:

- ✓ **–1½** unités sur l'axe *x* et **1½** unités sur l'axe *y*;
- ✓ **-3/4** unités sur chacune des demi-axes ±*x*, ±*y*;

Par conséquent, pour un complexe **$ML_3$** les énergies relatives des orbitales ***d*** seront:

| | $d_{z^2}$ | $d_{x^2-y^2}$ | $d_{xy}$ | $d_{xz}$ | $d_{yz}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **$ML_3$** (3//2$ML_2$ 90°) | -3,21 | 9,21 | 1,71 | -3,85 | -3,85 |

L'énergie potentielle totale est la même pour un arrangement **$ML_3$** *plan-trigonal*, mais le tableau de caractères du groupe $D_{3h}$ indique deux paires d'orbitales ***d*** doublement dégénérées: ($d_{xz}$, $d_{yz}$) et ($d_{x^2-y^2}$, $d_{xy}$); le modèle appliqué relève l'une de ces paires, ($d_{xz}$, $d_{yz}$); la deuxième (formée par $d_{x^2-y^2}$, $d_{xy}$) peut être rendue dégénérée en faisant la moyenne des énergies relatives déduites, ½(9,21 + 1,71) = 5,46.

- L'addition des énergies correspondantes à l'arrangement $ML_2$ linéaire (A-2) aux valeurs déduites pour l'arrangement **$ML_3$** ($D_{3h}$) conduit aux valeurs relatives des énergies des orbitales ***d*** dans un complexe **$ML_5$** ayant cinq ligands équidistants, respectivement une géométrie *bipyramide trigonale*, BP-5 (symétrie $D_{3h}$ aussi):

| | $d_{z^2}$ | $d_{x^2-y^2}$ | $d_{xy}$ | $d_{xz}$ | $d_{yz}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **$ML_3$ ($D_{3h}$)** | -3,21 | 5,46 | 5,46 | -3,85 | -3,85 |
| **$ML_2$** ($L_Z$-2, $D_{\infty h}$) | 10,28 | -6,28 | -6,28 | 1,14 | 1,14 |
| **$ML_5$** (BP-5 , $D_{3h}$) | **7,07** | **-0,82** | **-0,82** | **-2,71** | **-2,71** |

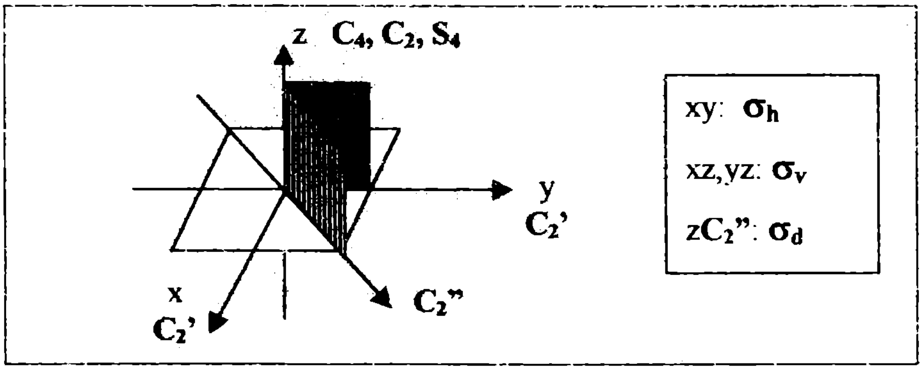
- C'est intéressant que, dans un champ cristallin *icosaédrique* $I_h$, (**$ML_{12}$**) les orbitales ***d*** sont *cinq fois dégénérées*, autrement dit, ce champ ne provoque pas l'écart énergétique des orbitales ***d***; en enlévant deux ligands co-axiaux, soit deux ligands situés sur l'axe *z* , **$ML_2$** ($L_Z$-2, $D_{\infty h}$), on peut déduire les énergies relatives des orbitales ***d*** dans un champ dont la géométrie est *antiprisme pentagonale*, symétrie $D_{5d}$ (par exemle dans le ferrocène, $Fe_2(C_6H_5)_2$):

| | $d_{z^2}$ | $d_{x^2-y^2}$ | $d_{xy}$ | $d_{xz}$ | $d_{yz}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **$ML_{12}$ ($I_h$)** | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| **$ML_2$** ($L_Z$-2, $D_{\infty h}$) | 10,28 | -6,28 | -6,28 | 1,14 | 1,14 |
| **$ML_{10}$** (BP-10, $D_{5d}$) | **-10,28** | **+6,28** | **+6,28** | **-1,14** | **-1,14** |

Observons que, ce modèle, bien que utile pour la déduction des énergies relatives des orbitales ***d*** dans des champs cristallins de géométries variées et même de l'écart énergétique de ces orbitales dans des complexes tel *cis*- et *trans*-[$MX_4Y_2$], a des limites, surtout dans le cas de la configuration $d^1$ (absence des répulsions interélectroniques), ou, symétriquement, dans celui de la configuratuion $d^9$.

## ANNEXE II

## Espèces de symétrie (représentations irréductibles) des orbitales *d* dans le groupe $D_{4h}$:



| $D_{4h}$ | E | $2C_4$ | $C_2$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | i | $2S_4$ | $\sigma_h$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $A_{2g}$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $B_{1g}$ | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| $B_{2g}$ | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| $E_g$ | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 |
| $A_{1u}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| $A_{2u}$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| $B_{1u}$ | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| $B_{2u}$ | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| $E_u$ | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 |

*Figure X.2*. Éléments de symétrie et tableau de caractères du groupe $D_{4h}$.

Pour établir les représentations irréductibles associées aux orbitales atomiques de l'ion métallique (dont le centre est considéré, conventionnellement, congruent avec l'origine des trois axes rectangulaires) on établit premièrement les propriétés de symétrie des fonctions simples *x, y, z* dans le groupe respectif et ensuite on les déduit celles des fonctions associées aux orbitales; rappelons que le caractère sera **±1** lorsque l'effet d'une opération de symétrie est (±) la fonction initiale et **0** lorsque l'effet est une autre fonction:

| $D_{4h}$ | *E* | $C_4$ (z) | $C_2$ (z) | $C_2$' (y) | $C_2$" | i | $S_4$ (z) | $\sigma_h$ (xy) | $\sigma_v$ (yz) | $\sigma_d$ ($C_2$"z) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **x** | x | -y | -x | -x | y | -x | -y | x | -x | y |
| **y** | y | x | -y | y | x | -y | x | y | y | x |
| **z** | z | z | z | -z | -z | -z | -z | -z | z | z |
| $d_{z^2}$ | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) | $z^2$<br>(1) |
| $d_{x^2-y^2}$ | $x^2$-$y^2$<br>(1) | $y^2$-$x^2$<br>(-1) | $x^2$-$y^2$<br>(1) | $x^2$-$y^2$<br>(1) | $y^2$-$x^2$<br>(-1) | $x^2$-$y^2$<br>(1) | $x^2$-$y^2$<br>(1) | $x^2$-$y^2$<br>(1) | $x^2$-$y^2$<br>(1) | $y^2$-$x^2$<br>(-1) |
| $d_{xy}$ | xy<br>(1) | -xy<br>(-1) | xy<br>(1) | -xy<br>(-1) | xy<br>(1) | xy<br>(1) | -xy<br>(-1) | xy<br>(1) | -xy<br>(-1) | xy<br>(1) |
| $d_{xz}$ | xz<br>(1) | -yz<br>(0) | -xz<br>(-1) | xz<br>(1) | -yz<br>(0) | xz<br>(1) | yz<br>(0) | -xz<br>(-1) | -xz<br>(-1) | yz<br>(0) |
| $d_{yz}$ | yz<br>(1) | xz<br>(0) | -yz<br>(-1) | -yz<br>(-1) | -xz<br>(0) | yz<br>(1) | -xz<br>(0) | -yz<br>(-1) | yz<br>(1) | xz<br>(0) |

- ✓ Dans le cas de chacune des fonctions correspondantes aux orbitales $d_{z^2}$, $d_{x^2-y^2}$, $d_{xy}$, toutes les opérations de symétrie du groupe auront comme effet le même type de fonction (±); ces orbitales forment, individuellement, des *représentations irréductibles unidimensionnelles*; comparant les caractères déduits avec le tableau de caractères du groupe, en résulte que: $d_z$: $\mathbf{a_{1g}}$; $d_{x^2-y^2}$: $\mathbf{b_{1g}}$; $d_{xy}$: $\mathbf{b_{2g}}$.
- ✓ Sous l'action de certaines des opérations du groupe, les fonctions associées aux orbitales $d_{xz}$, $d_{yz}$ se transforment l'une en l'autre; ces deux orbitales forment donc, ensemble, dans le groupe, une *représentation irréductible bidimensionnelle*, dont le type est déterminé par les *traces* (sommes des éléments diagonaux) des matrices de transformation:

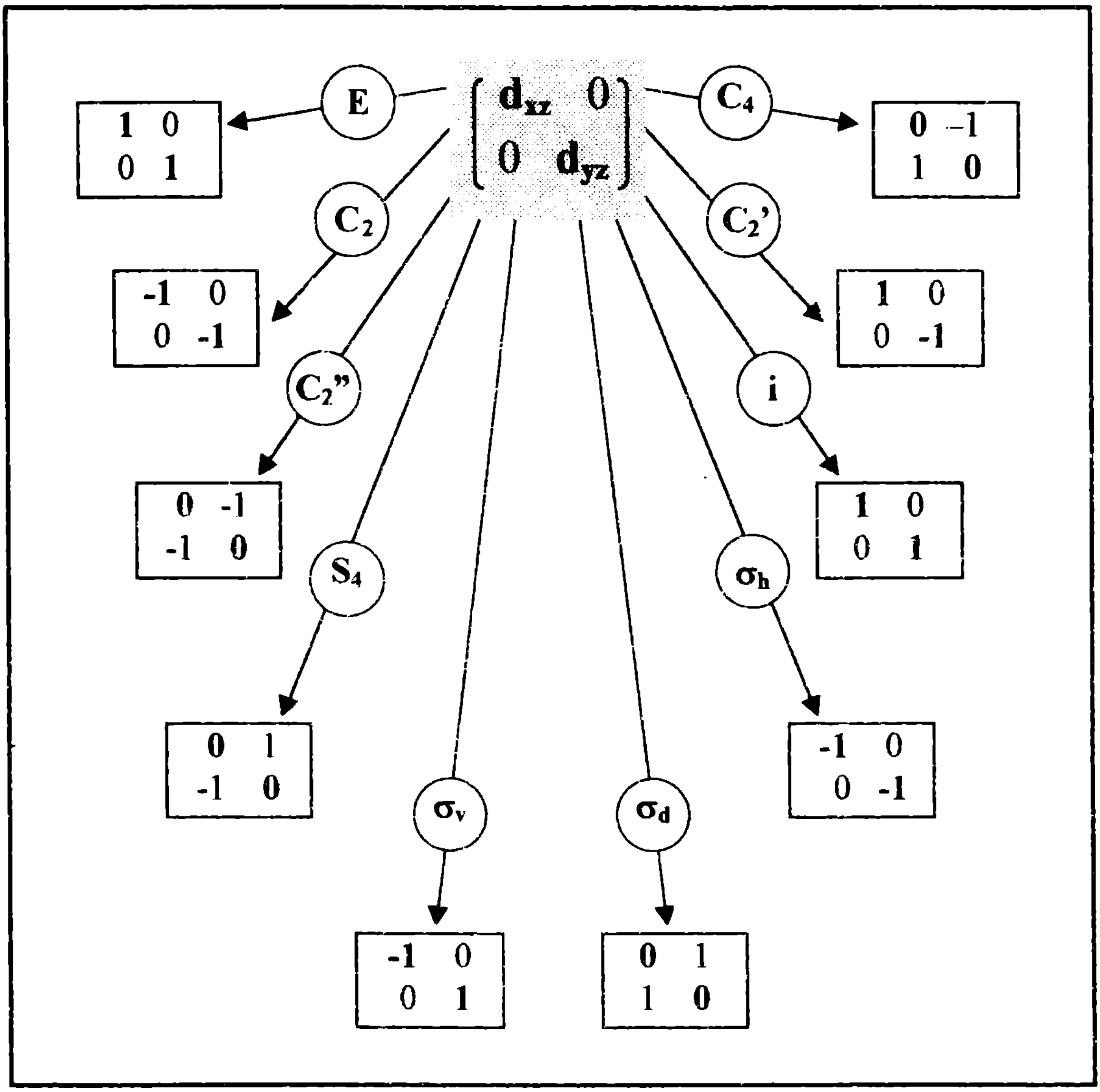

d$_{xz}$ 0
0 d$_{yz}$
E
1 0
0 1
C$_4$
0 -1
1 0
C$_2$
-1 0
0 -1
C$_2$'
1 0
0 -1
C$_2$"
0 -1
-1 0
i
1 0
0 1
S$_4$
0 1
-1 0
σ$_h$
-1 0
0 -1
σ$_v$
-1 0
0 1
σ$_d$
0 1
1 0

*Figure X.3*. Effets des opérations du groupe $D_{4h}$ sur les orbitales $d_{xz}$, $d_{yz}$ du centre métallique.

Les valeurs des caractères de cette représentation conduisent à la conclusion qu'elle correspond à l'espèce de symétrie $\mathbf{e_g}$:

| $D_{4h}$ | E | $C_4$ | $C_2$ | $C_2'$ | $C_2''$ | i | $S_4$ | $\sigma_h$ | $\sigma_v$ | $\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{xz}$ 0<br>0 $d_{yz}$ | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 |

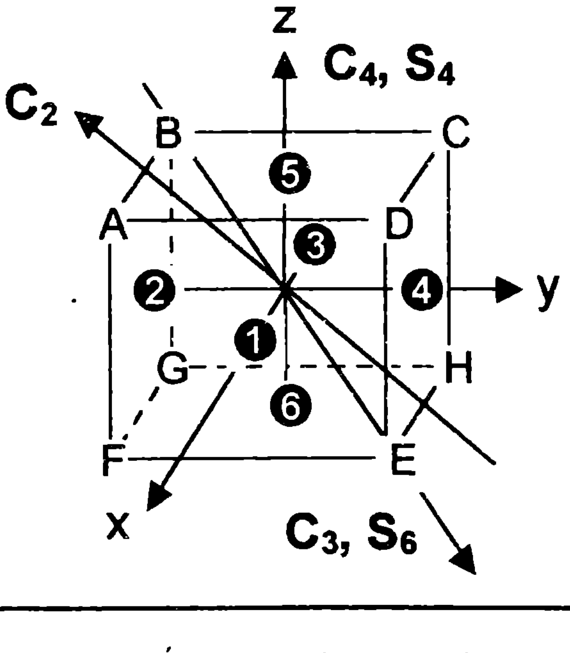
# ANNEXE III

## Déduction des orbitales de groupe des ligands dans un complexe octaédrique par la méthode de projection des opérateurs

Cette méthode correspond à :

- ✓ l'application de *toutes les opérations de symétrie* sur *l'une des orbitales*, en mentionnant l'orbitale résultée comme effet de chacune de ces opérations;
- ✓ pour obtenir la *combinaison linéaire* associée à une *certaine représentation irréductible*, on multiplie chacune des orbitales ainsi déduites avec le caractère de la représentation respective en fonction de l'opération concernée.

Les *éléments de symétrie* générant *toutes* les opérations de symétrie du groupe octaédrique sont les suivants (figure X.4):



$C_4$, $S_4$: x, y, z

$C_3$, $S_6$ : AH, BE, CF, DG

$\sigma_h$: xy, xz, yz ($\perp C_4$)

$\sigma_d$: ADGH, BCEF, ABHE, DCGF, ACHF, BDEG

*Figure X.4*. Éléments de symétrie et positions des ligands dans le groupe octaédrique.

Le groupement de ces opérations dans des *classes de symétrie* est relflété par le tableau de caractères (tableau X.2):

*Tableau X.2*. Tableau de caractères du groupe octaédrique.

| $O_h$ | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2$ | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2+y^2+z^2$ |
| $A_{2g}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| $E_g$ | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | -1 | 2 | 0 | $(z^2, x^2-y^2)$ |
| $T_{1g}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | |
| $T_{2g}$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 3 | -1 | 0 | -1 | 1 | (xz, yz, xy) |
| $A_{1u}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| $A_{2u}$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | |
| $E_u$ | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | -2 | 0 | 1 | -2 | 0 | |
| $T_{1u}$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | -1 | 0 | 1 | 1 | (x, y, z) |
| $T_{2u}$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | -1 | |

Choisisons, par exemple, l'orbitale σ du ligand $L_1$; pour établir l'effet des 48 opérations de symétrie du groupe sur cette orbitale, identifions, premièrement, ces opérations:

| $8C_3$: | $(C_3)_1$ | $(C_3)_1^2$ | $(C_3)_2$ | $(C_3)_2^2$ | $(C_3)_3$ | $(C_3)_3^2$ | $(C_3)_4$ | $(C_3)_4^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| axe | AH | AH | BE | BE | CF | CF | DG | DG |

| $6C_2$: | $(C_2)_1$ | $(C_2)_2$ | $(C_2)_3$ | $(C_2)_4$ | $(C_2)_5$ | $(C_2)_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| médianes des arrêtes | AB,EH | CD,FG | AD,GH | BC,FE | AF,CH | BG,DE |

| $6C_4$: | $(C_4)_1$ | $(C_4)_1^3$ | $(C_4)_2$ | $(C_4)_2^3$ | $(C_4)_3$ | $(C_4)_3^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| axe | *z* | *z* | *x* | *x* | *y* | *y* |

| $3C_4^2$: | $(C_4)_1^2$ | $(C_4)_2^2$ | $(C_4)_3^2$ |
|---|---|---|---|
| axe | *z* | *x* | *y* |

| $6S_4$: | $(S_4)_1$ | $(S_4)_1^3$ | $(S_4)_2$ | $(S_4)_2^3$ | $(S_4)_3$ | $(S_4)_3^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_4$, σ | *z, xy* | *z, xy* | *x, yz* | *x, yz* | *y, xz* | *y, xz* |

($S_4 = \sigma$ ($\perp C_4$)$\cdot C_4$, l'ordre des opérations étant *de droite à gauche*, selon la manière de *multiplication des matrices de transformation* correspondantes).

| $8S_6$: | $(S_6)_1$ | $(S_6)_1^3$ | $(S_6)_2$ | $(S_6)_2^3$ | $(S_6)_3$ | $(S_6)_3^3$ | $(S_6)_4$ | $(S_6)_4^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | $(C_3)_1$ | $(C_3)_1$ | $(C_3)_2$ | $(C_3)_2$ | $(C_3)_3$ | $(C_3)_3$ | $(C_3)_4$ | $(C_3)_4$ |

($S_6 = \sigma$ ($\perp C_6$)$\cdot C_6$ (autour les axes $C_3$)).

| $3\sigma_h$ ($\perp C_4$): | $(\sigma_h)_1$ | $(\sigma_h)_2$ | $(\sigma_h)_3$ |
|---|---|---|---|
| plan / désignation | *xy* | *yz* | *xz* |

| $6\sigma_d$: | $(\sigma_d)_1$ | $(\sigma_d)_2$ | $(\sigma_d)_3$ | $(\sigma_d)_4$ | $(\sigma_d)_5$ | $(\sigma_d)_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| plan | ADGH | BCEF | ABHE | DCGF | BDEG | ACHF |

Aplliquons maintenant toutes les 48 opérations de symétrie à l'orbitale σ du ligand $L_1$; pour simplifier, les orbitales ainsi résultées seront notées dans ce qui suit en mentionnant seulement leurs indices, ① - ⑥.

Rappelons ensuite que les combinaisons linéaires que nous intéressent sont celles correspondantes aux représentations irréductibles $A_{1g}$, $E_g$ et $T_{1u}$.

Pour éviter la nécessité de construire finalement un tableau trop large, les caractères de ces trois représentations seront mentionnés au fin de chaque classe d'opérations de symétrie. On obtiendra ainsi des résultats préliminaires résumés dans les tableaux X.3 – X.12, comme ce suit:

| Classe de symétrie | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $6C_4^2$ | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tableau | X.3 | X.4 | X.5 | X.6 | X.7 | X.8 | X.9 | X.10 | X.11 | X.12 |

**E:** $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1$; (① → ②)

| E:<br>Tableau<br>X.3 | $a_{1g}$: $\chi(E) = 1$ | $\sigma_1$ |
|---|---|---|
| | $e_g$: $\chi(E) = 2$ | $2\sigma_1$ |
| | $t_{1u}$: $\chi(E) = 3$ | $3\sigma_1$ |

**8C₃:** ($C_3$: rotation avec 360°/3 = 120°, $C_3^2$: rotation avec 240°)

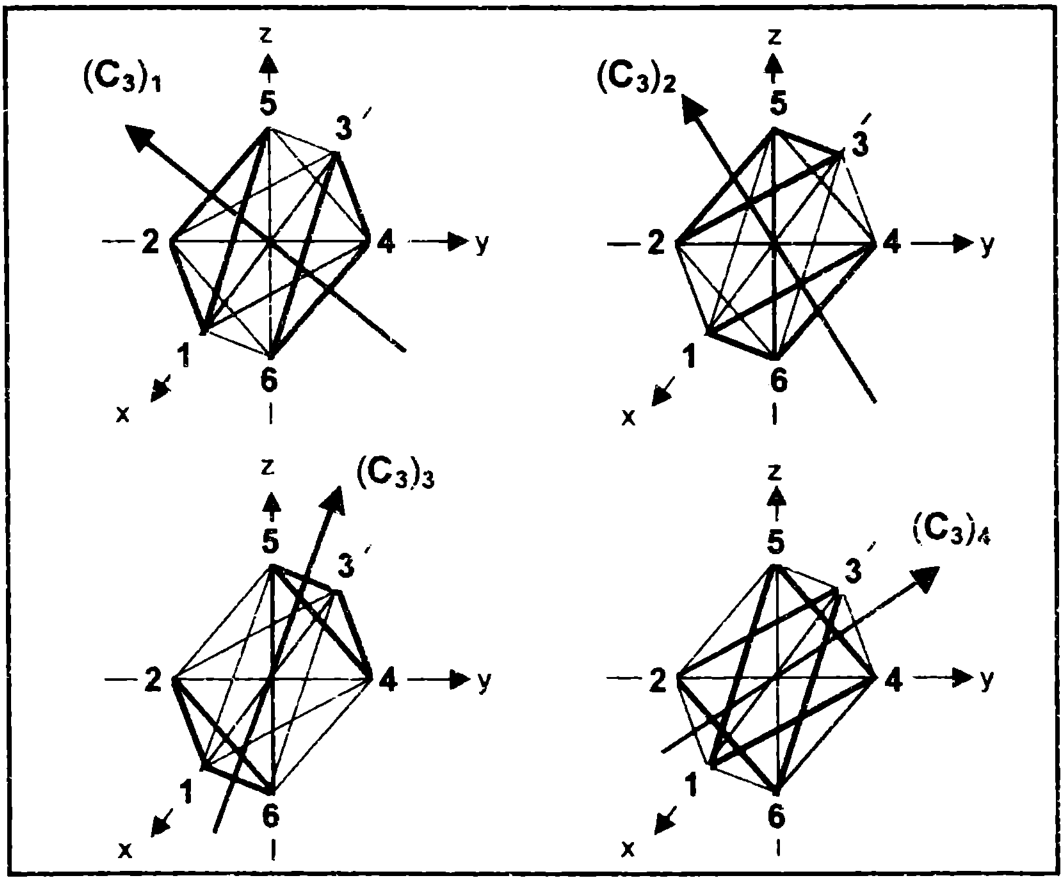


*Figure X.5*. Axes de rotation $C_3$ de l'octaèdre.

Observons que chaque axe de rotation $C_3$ est perpendiculaire sur deux faces opposées (et parallèles) de l'octaèdre; le sens des rotations est toujours celui direct, de gauche à droite (le sens oraire). L'effet des opérations que ces axes génèrent sur l'orbitale σ du ligand $L_1$ (①) sera:

| | $(C_3)_1$ | $(C_3)_1^2$ | $(C_3)_2$ | $(C_3)_2^2$ | $(C_3)_3$ | $(C_3)_3^2$ | $(C_3)_4$ | $(C_3)_4^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ① → | ② | ⑤ | ④ | ⑥ | ② | ⑥ | ⑤ | ④ |

Les caractères des représentations irréductibles d'intérêt et les résultats des multiplications correspondantes sont:

| | | |
|---|---|---|
| 8C₃:<br>Tableau X.4 | $a_{1g}$ : $\chi(C_3) = 1$ | $2(\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |
| | $e_g$ : $\chi(C_3) = -1$ | $-2(\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |
| | $t_{1u}$ : $\chi(C_3) = 0$ | 0 |

**$6C_2$:**

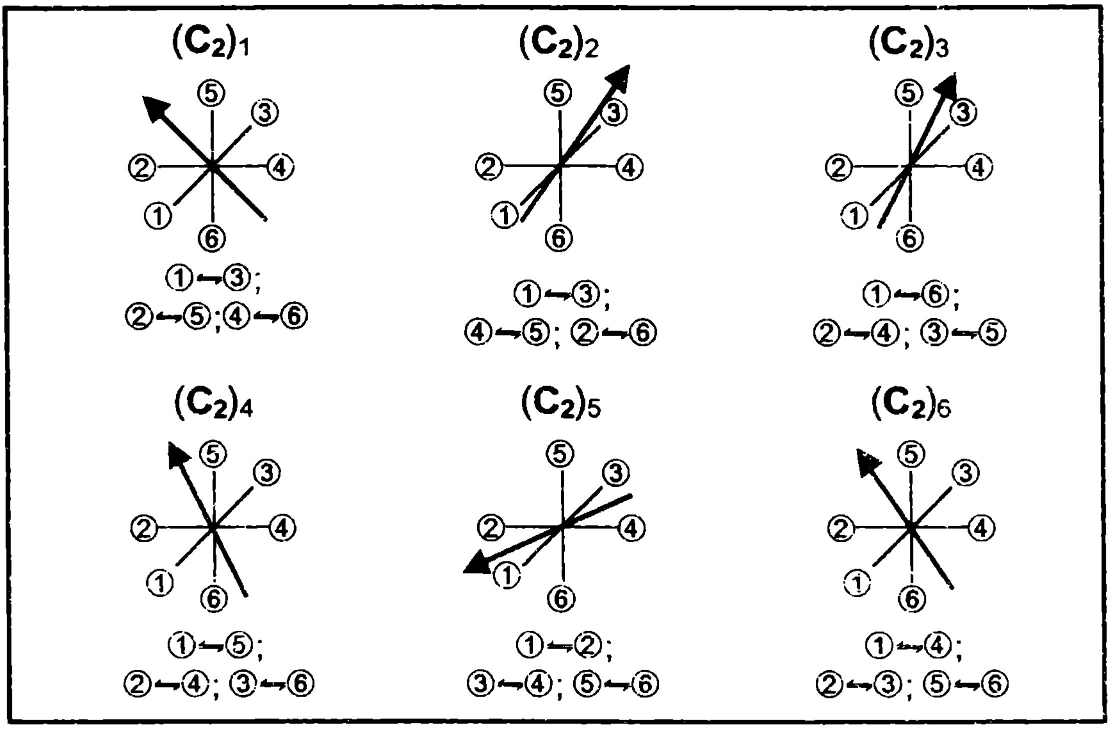

(C2)1
①↔③;
②↔⑤;④↔⑥
(C2)2
①↔③;
④↔⑤; ②↔⑥
(C2)3
①↔⑥;
②↔④; ③↔⑤
(C2)4
①↔⑤;
②↔④; ③↔⑥
(C2)5
①↔②;
③↔④; ⑤↔⑥
(C2)6
①↔④;
②↔③; ⑤↔⑥
① ② ③ ④ ⑤ ⑥

*Figure X.6.* Effets des axes de rotation $C_2$ de l'octaèdre.

| | $(C_2)_1$ | $(C_2)_2$ | $(C_2)_3$ | $(C_2)_4$ | $(C_2)_5$ | $(C_2)_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ① → | ③ | ③ | ⑥ | ⑤ | ② | ④ |

| | | |
|---|---|---|
| $6C_2$: Tableau X.5 | $a_{1g}$ : $\chi(C_2) = 1$ | $\sigma_2 + 2\sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$ |
| | $e_g$ : $\chi(C_2) = 0$ | 0 |
| | $t_{1u}$ : $\chi(C_2) = -1$ | $-(\sigma_2 + 2\sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ |

**$6C_4$:**

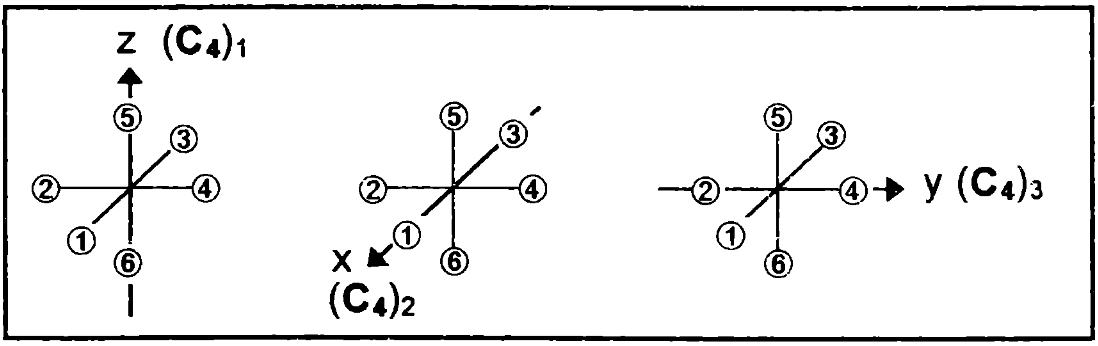

z (C4)1
x
(C4)2
y (C4)3
① ② ③ ④ ⑤ ⑥

*Figure X.7.* Axes de rotation $C_4$ de l'octaèdre.

| | $(C_4)_1$ | $(C_4)_1^3$ | $(C_4)_2$ | $(C_4)_2^3$ | $(C_4)_3$ | $(C_4)_3^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ① → | ② | ④ | ① | ① | ⑤ | ⑥ |

| | | |
|---|---|---|
| $6C_4$: Tableau X.6 | $a_{1g}$ : $\chi(C_4) = 1$ | $2\sigma_1+\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |
| | $e_g$ : $\chi(C_4) = 0$ | 0 |
| | $t_{1u}$ : $\chi(C_4) = 1$ | $2\sigma_1+\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |

**$3C_4^2$:**

| | $(C_4^2)_1$ | $(C_4^2)_2$ | $(C_4^2)_3$ |
|---|---|---|---|
| ① → | ③ | ① | ③ |

| | | |
|---|---|---|
| $3C_4^2$: Tableau X.7 | $a_{1g}$ : $\chi(C_4^2) = 1$ | $\sigma_1+2\sigma_3$ |
| | $e_g$ : $\chi(C_4^2) = 2$ | $2(\sigma_1+2\sigma_3) = 2\sigma_1+4\sigma_3$ |
| | $t_{1u}$ : $\chi(C_4^2) = -1$ | $-(\sigma_1+2\sigma_3)$ |

**i:**

| | i |
|---|---|
| ① → | ③ |

| | | |
|---|---|---|
| i: Tableau X.8 | $a_{1g}$ : $\chi(i) = 1$ | $\sigma_3$ |
| | $e_g$ : $\chi(i) = 2$ | $2\sigma_3$ |
| | $t_{1u}$ : $\chi(i) = -3$ | $-3\sigma_3$ |

**$6S_4$:** ($\sigma(\perp C_4)\cdot C_4$):

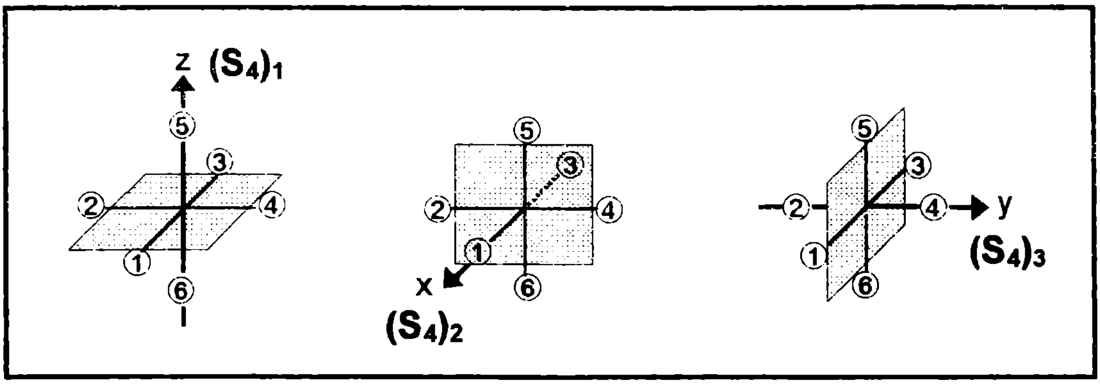


*Figure X.8*. Axes de rotation impropre $S_4$ de l'octaèdre.

| | $(S_4)_1$ | $(S_4)_1^3$ | $(S_4)_2$ | $(S_4)_2^3$ | $(S_4)_3$ | $(S_4)_3^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ① → | ② | ④ | ③ | ③ | ⑤ | ⑥ |

| | | |
|---|---|---|
| $6S_4$:<br>Tableau X.9 | **$a_{1g}$**: $\chi(S_4) = 1$ | $\sigma_2+2\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |
| | **$e_g$**: $\chi(S_4) = 0$ | 0 |
| | **$t_{1u}$**: $\chi(S_4) = -1$ | $-(\sigma_2+2\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |

**$8S_6$:** ($\sigma(\perp C_6)\cdot C_6$; $C_6 \equiv C_3$):

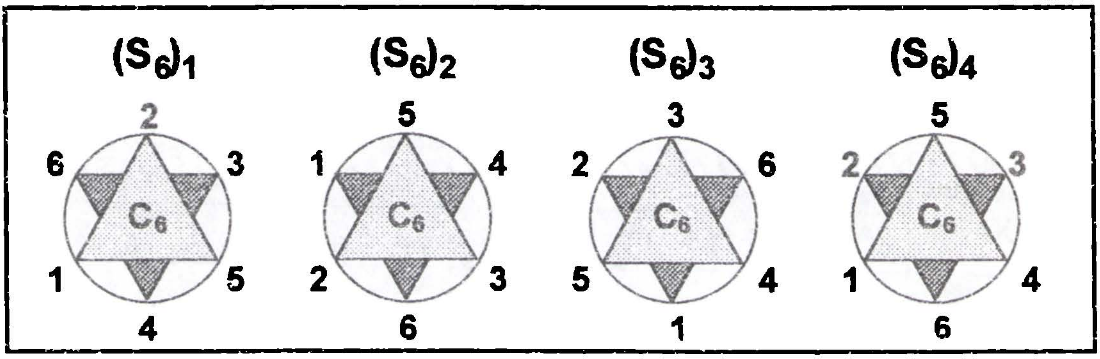


*Figure X.9*. Axes de rotation impropre $S_6$ de l'octaèdre.

Observons que:

- ✓ les *axes* $C_6$ autour desquelles on fait la rotation avec 360°/6 ($S_6$), respectivement avec 2·360°/6 ($S_6^2$), équivalentes, géométriquement, avec les axes $C_3$, sont *pérependiculaires sur deux faces opposées de l'octaèdre*;
- ✓ ces deux faces sont représentées, dans la figure V.41. par les deux triangles (les faces de l'ocatèdre sont triangulaires) – celui gris pale correspondant à la face "supérieure", la face paralelle, "inférieure", étant représentée par le triangle plus foncé;
- ✓ à mi-distance entre ces deux faces est situé le *plan miroir* σ ($\perp C_6$) concerné par l'opération $S_6$ (représenté dans la figure par le cercle transparent) qui n'est pas, lui même, un élément de symétrie individuel du groupe;
- ✓ observons la différence, de ce point de vue, par rapport aux opérations de symétrie **$S_4$** où le plan-miroir concerné par l'opération de rotation impropre **$S_4$** autant que l'axe $C_4$ définissant l'opération étaient, à leur tour, individuellement, des éléments de symétrie dans le groupe **$O_h$**.

| | $(S_6)_1$ | $(S_6)_1^3$ | $(S_6)_2$ | $(S_6)_2^3$ | $(S_6)_3$ | $(S_6)_3^3$ | $(S_6)_4$ | $(S_6)_4^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ① → | ⑥ | ④ | ⑤ | ② | ⑤ | ④ | ② | ⑥ |

| | | |
|---|---|---|
| **$8S_6$**:<br>Tableau<br>X.10 | **$a_{1g}$** : $\chi(S_6) = 1$ | $2(\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ |
| | **$e_g$** : $\chi(S_6) = -1$ | $-2(\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ |
| | **$t_{1u}$** : $\chi(S_6) = 0$ | 0 |

**$3\sigma_h$:**

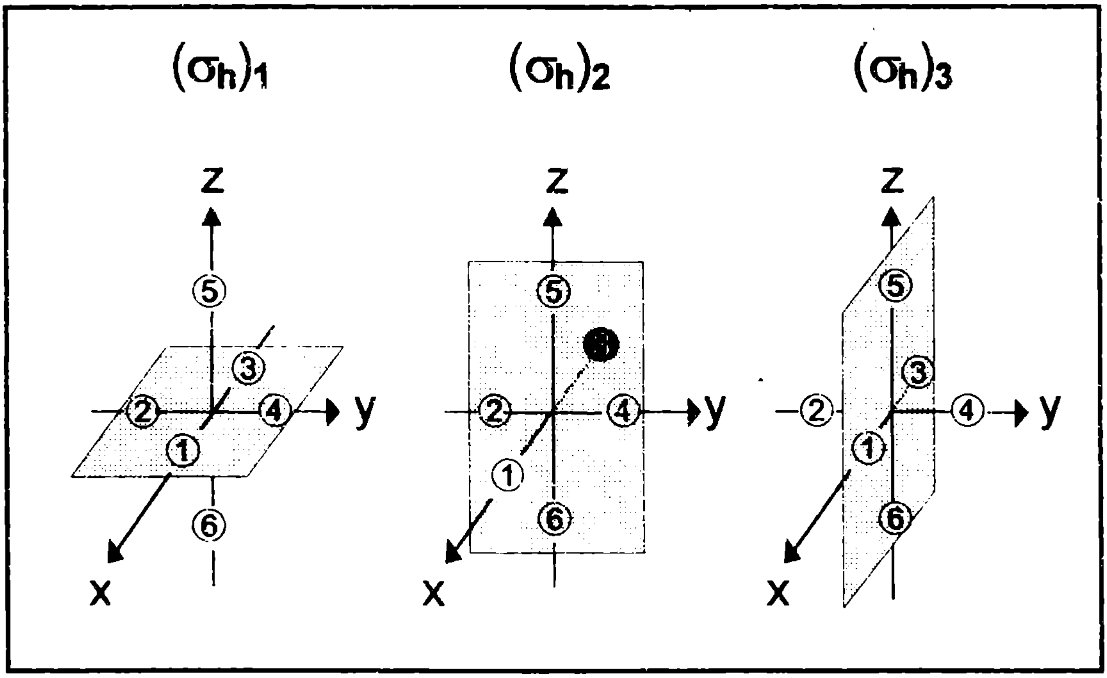


*Figure X.10.* Plans horizontaux de symètrie de l'octaèdre.

| | $(\sigma_h)_1$ | $(\sigma_h)_2$ | $(\sigma_h)_3$ |
|---|---|---|---|
| ① → | ① | ③ | ① |

| | | |
|---|---|---|
| **$3\sigma_h$**:<br>Tableau<br>X.11 | **$a_{1g}$** : $\chi(\sigma_h) = 1$ | $2\sigma_1 + \sigma_3$ |
| | **$e_g$** : $\chi(\sigma_h) = 2$ | $2(2\sigma_1 + \sigma_3) = 4\sigma_1 + 2\sigma_3$ |
| | **$t_{1u}$** : $\chi(\sigma_h) = 1$ | $2\sigma_1 + \sigma_3$ |

**$6\sigma_d$:**

Position des ligands 1-6 par rapport au plan de symétrie $\sigma_d$ concerné:
◎: dans $\sigma_d$; ○: au dessus / avant $\sigma_d$; ●: au dessous / derrière $\sigma_d$.

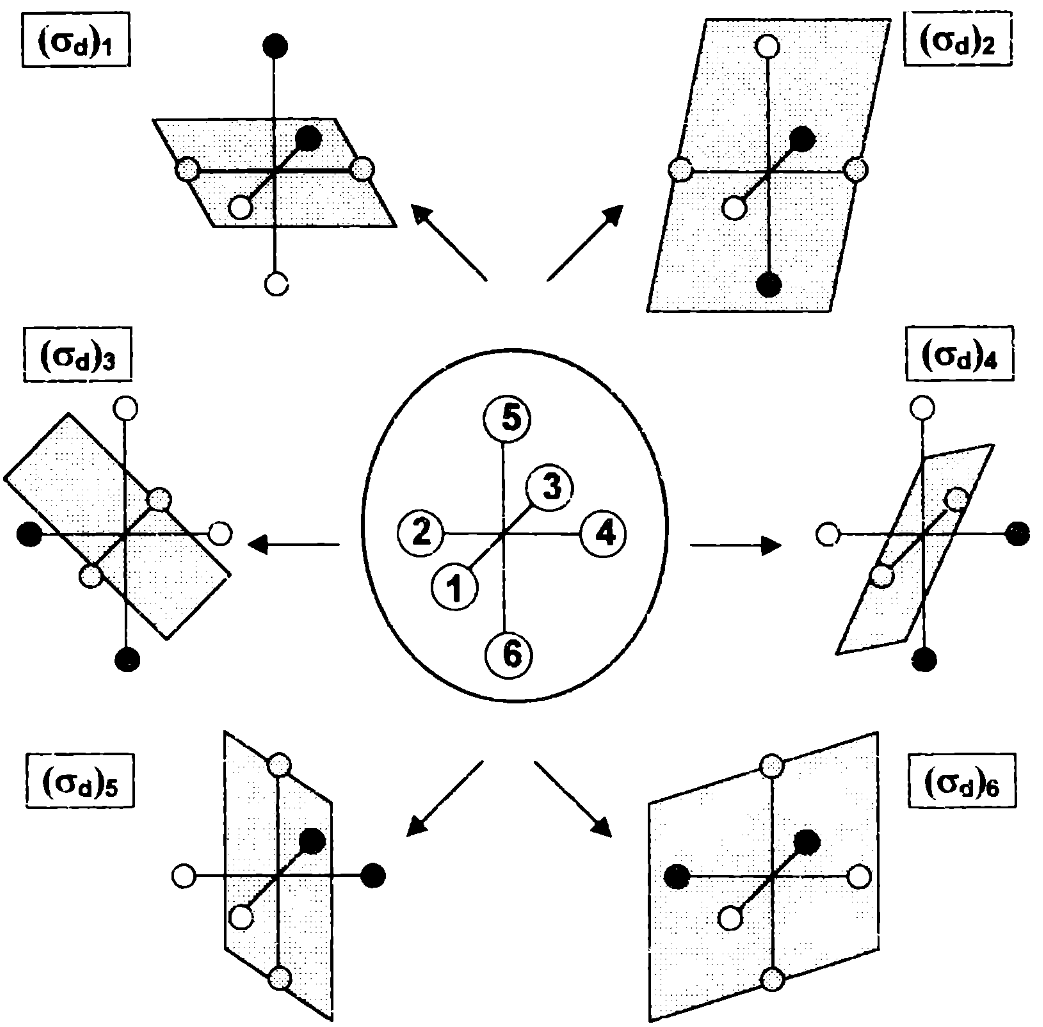

$(\sigma_d)_1$
$(\sigma_d)_2$
$(\sigma_d)_3$
$(\sigma_d)_4$
$(\sigma_d)_5$
$(\sigma_d)_6$
⑤
③
②
④
①
⑥

*Figure X.11*. Plans de symétrie dièdres de l'octaèdre.

| | $(\sigma_d)_1$ | $(\sigma_d)_2$ | $(\sigma_d)_3$ | $(\sigma_d)_4$ | $(\sigma_d)_5$ | $(\sigma_d)_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ① → | ⑤ | ⑥ | ① | ① | ④ | ② |

| | | |
|---|---|---|
| $6\sigma_d$:<br>Tableau X.12 | $a_{1g}$: $\chi(\sigma_d) = 1$ | $2\sigma_1+\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |
| | $e_g$: $\chi(\sigma_d) = 0$ | 0 |
| | $t_{1u}$: $\chi(\sigma_d) = 1$ | $2\sigma_1+\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |

*Tableau X.13*. Sommes des résultats partiels résumés dans les tableaux (X.3) – (X.12) pour les représentations irréductibles d'intérêt (**$a_{1g}$**, **$e_g$**, **$t_{1u}$**):

| | | | |
|---|---|---|---|
| **$a_{1g}$ :** | **E** | Tableau X.3 | $\sigma_1$ |
| | **$8C_3$** | Tableau X.4 | $2(\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |
| | **$6C_2$** | Tableau X.5 | $\sigma_2 +2\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |
| | **$6C_4$** | Tableau X.6 | $2\sigma_1+\sigma_2 +\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |
| | **$3C_4^2$** | Tableau X.7 | $\sigma_1+2\sigma_3$ |
| | **i** | Tableau X.8 | $\sigma_3$ |
| | **$6S_4$** | Tableau X.9 | $\sigma_2+2\sigma_3 +\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |
| | **$8S_6$** | Tableau X.10 | $2(\sigma_2 +\sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ |
| | **$3\sigma_h$** | Tableau X.11 | $2\sigma_1+\sigma_3$ |
| | **$6\sigma_d$** | Tableau X.12 | $2\sigma_1+\sigma_2+ \sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |
| **$e_g$ :** | **E** | Tableau X.3 | $2\sigma_1$ |
| | **$8C_3$** | Tableau X.4 | $-2(\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |
| | **$6C_2$** | Tableau X.5 | 0 |
| | **$6C_4$** | Tableau X.6 | 0 |
| | **$3C_4^2$** | Tableau X.7 | $2\sigma_1+4\sigma_3$ |
| | **i** | Tableau X.8 | $2\sigma_3$ |
| | **$6S_4$** | Tableau X.9 | 0 |
| | **$8S_6$** | Tableau X.10 | $-2(\sigma_2 +\sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ |
| | **$3\sigma_h$** | Tableau X.11 | $4\sigma_1+2\sigma_3$ |
| | **$6\sigma_d$** | Tableau X.12 | 0 |
| **$t_{1u}$ :** | **E** | Tableau X.3 | $3\sigma_1$ |
| | **$8C_3$** | Tableau X.4 | 0 |
| | **$6C_2$** | Tableau X.5 | $-(\sigma_2 +2\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |
| | **$6C_4$** | Tableau X.6 | $2\sigma_1+\sigma_2 +\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |
| | **$3C_4^2$** | Tableau X.7 | $-(\sigma_1+2\sigma_3)$ |
| | **i** | Tableau X.8 | $-3\sigma_3$ |
| | **$6S_4$** | Tableau X.9 | $-(\sigma_2+2\sigma_3 +\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |
| | **$8S_6$** | Tableau X.10 | 0 |
| | **$3\sigma_h$** | Tableau X.11 | $2\sigma_1+\sigma_3$ |
| | **$6\sigma_d$** | Tableau X.12 | $2\sigma_1+\sigma_2+ \sigma_4+\sigma_5+\sigma_6$ |

*Tableau X.14*. Expressions des combinaisons linéaires associées aux représentations irréductibles corespondant aux liaisons σ dans un complexe octaédrique.

| | |
|---|---|
| $a_{1g}$ : | $8\sigma_1 + 8\sigma_2 + 8\sigma_3 + 8\sigma_4 + 8\sigma_5 + 8\sigma_6$ ,ou<br>$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$ |
| $e_g$ : | $8\sigma_1 - 4\sigma_2 + 8\sigma_3 - 4\sigma_4 - 4\sigma_5 - 4\sigma_6$ , ou<br>$2\sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6$ |
| $t_{1u}$ : | $8\sigma_1 - 8\sigma_3$ , ou<br>$\sigma_1 - \sigma_3$; ( $\sigma_2 - \sigma_4$; $\sigma_5 - \sigma_6$) |

Les orbitales de groupe σ des ligands doivent être des fonctions d'onde normées, du type:

$$\Psi(a_{1g}, e_g, t_{1u}) = N(a\,\sigma_1 + b\,\sigma_2 + c\,\sigma_3 + d\,\sigma_4 + e\,\sigma_5 + f\sigma_6) \qquad (X.1)$$

$$N = 1/\sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + e^2 + f^2} \qquad (X.2)$$

- Dans le cas de la représentation irréductible unidimensionnelle $a_{1g}$ l'expression de la combinaison linéaire résulte directement:

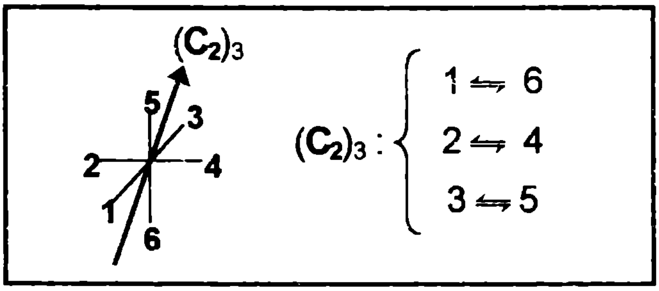
$$\boxed{a_{1g} : 1/\sqrt{6} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)} \qquad (X.3)$$

- Dans le cas de la représentation bidimensionnelle $e_g$, la combinaison linéaire résultée suivant ces séquences est:

$$\phi' = 1/\sqrt{12} \cdot (2\sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6); \qquad (X.4)$$

✓ en interchangeant les orbitales dirigées au long de l'axe *z* avec celles situées dans le plan *xy* (par exemple en effectuant une opération $(C_2)_3$) on obtient l'un des membres formant la paire $e_g$, respectivement $\Phi_1$:

*Figure X.12.*
Effet de l'opération $(C_2)_3$ sur les orbitales $\sigma_1$ - $\sigma_6$



$$\phi' : N(2\sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6) \quad (1)$$

$$\Big\downarrow (C_2)_3$$

$$\Phi_1 : N(2\sigma_6 - \sigma_4 + 2\sigma_5 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_1) \quad (2)$$

✓ le deuxième membre de la paire peut être déduit ainsi:

*(1)* : $(2\sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6) / 2$, *(1)* → *(1')*:

*(1')* : $4\sigma_1 - 2\sigma_2 + 4\sigma_3 - 2\sigma_4 - 2\sigma_5 - 2\sigma_6$

*(2)* : $-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6$

*(1')-(2)* : $3\sigma_1 - 3\sigma_2 + 3\sigma_3 - 3\sigma_4$ ou: $N(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) = \Phi_2$

Les combinaisons linéaires correspondant à la représentation irréductible $\mathbf{e_g}$ formées par le groupe d'orbitale σ des ligands sont donc:

$$\mathbf{e_g}: \begin{cases} \mathbf{\Phi_1(e_g)}: 1/\sqrt{12} \cdot (-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6) \\ \mathbf{\Phi_2(e_g)}: 1/2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \end{cases} \tag{X.5}$$

➢ La combinaison linéaire résultée dans le cas $\mathbf{t_{1u}}$ constitue l'une des composantes de cette représentation irréductible: $\Phi_1 = 1/\sqrt{2} \cdot (\sigma_1 - \sigma_3)$; les deux autres peuvent être déduites en soumettant le premier à des opérations de symétrie $C_4$, par exemple:

$$\begin{tikzcd} & (\sigma_1 - \sigma_3) \arrow[dl, "(C_4)_z"'] \arrow[dr, "(C_4)_y"] & \\ -(\sigma_2 - \sigma_4) & & (\sigma_5 - \sigma_6) \end{tikzcd}$$

Les combinaisons linéaires associées aux composantes de la représentation irréductible $\mathbf{t_{1u}}$ formée par le groupe d'orbitales σ des ligands sont, par suite:

$$\mathbf{t_{1u}}: \begin{cases} \mathbf{\Phi_1(t_{1u})}: 1/\sqrt{2} \cdot (\sigma_1 - \sigma_3) \\ \mathbf{\Phi_2(t_{1u})}: 1/\sqrt{2} \cdot (\sigma_4 - \sigma_2) \\ \mathbf{\Phi_3(t_{1u})}: 1/\sqrt{2} \cdot (\sigma_5 - \sigma_6) \end{cases} \tag{X.6}$$

Remarque:

Le choix des opérations de symétrie réalisées pour déduire les composantes des représentations irréductibles dégénérées ($\mathbf{e_g}$, $\mathbf{t_{1u}}$) a été déterminé par la distribution spatiale des orbitales de valence (ayant les mêmes propriétés de symétrie) de l'ion métallique.

## ANNEXE IV

# Règle du nombre atomique effectif; liaison chimique dans certains composés organo-métalliques.

## Principe de l'analogie isolobaire.

En considérant les des liaisons dans les composés complexes du type *donneur – accepteur* (*datives* L→ M) Sidgwick afirmait que le processus de coordination permettait de porter le *nombre total d'électrons du centre métallique* à celui du *gaz noble situé dans la même rangé*, **stabilisant** ainsi le complexe. Autrement dit, les complexes dont les centres métalliques du type *d* réalisent par coordination 18 électrons seront stables.

Le schéma selon lequel sont *comptés* les électrons s'appelle aussi *"la regle de dixhuit"*, par différence à *"la règle de huit"*, connue dans le cas des composés dits "simples";

- ainsi, c'est bien connu que le comportement chimique d'un grand nombre d'éléments *représentatifs* peut être justifié par la tendance de réaliser une *occupation complète de la couche électronique de valence*, les orbitales "à remplir" étant les orbitales de valence *s* et *p*;
- dans le cas des *métaux de transition* la couche de valence contient aussi des orbitales du type *d*, dont l'énergie est comparable avec la celle des orbitales *occupées s* et *p* ayant le *même nombre quantique principal*;
- au fur et à mesure que, dans la période, le nombre atomique effectif augmente, toutes les orbitales de valence deviennent plus stables (leur énergie diminue); prenons comme exemple les métaux de la première série de transition:

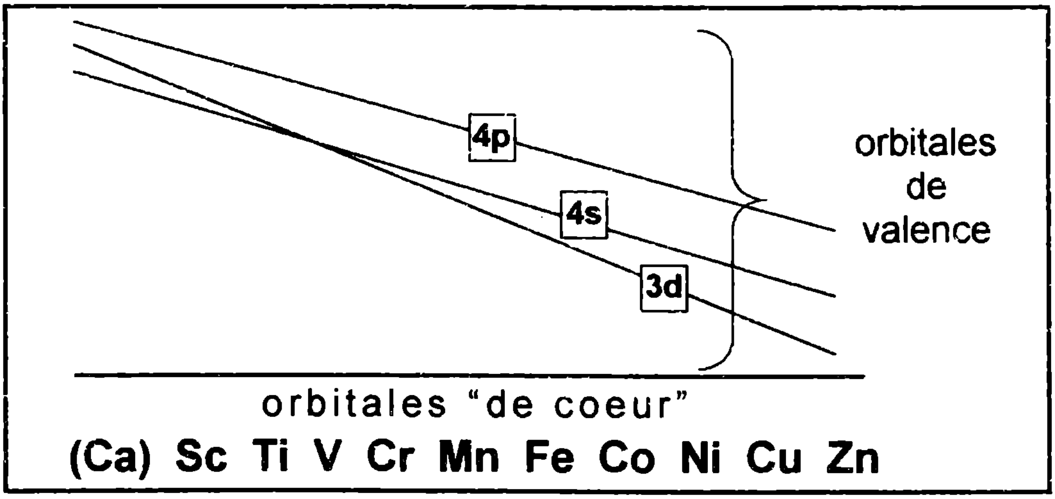


*Figure X.13*. Variation d'énergie des orbitales *3d*, *4s* et *4p* pour les atomes de la série *3d*.

- ✓ autour de la partie centrale de la série (V - Co) les énergies des trois catégories d'orbitales sont très proches, ainsi qu'on attend à avoir une fiabilité de la règle *EAN*, dans le sens que les composés *stables* seront ceux ayant un nombre total de *18* électrons de valence;
- ✓ vers le fin de la série la diminution de l'énergie des orbitales *3d* et *4s* est plus marquée que celle des orbitales *4p*, ainsi que dans le cas du zinc les orbitales *3d* deviennent *"de coeur"*, étant trop stables pour participer à la formation des liaisons; donc, pour les composés du zinc (comme pour ceux du cuivre et des métaux représentatifs suivants) la règle *EAN* ne fonctionne pas;
- ✓ au fur et à mesure que, vers le fin de la série, certaines orbitales de valence deviennent, pratiquement, des orbitales "de coeur" les espèces correspondant à 16 et même à 14 électrons deviennent plus stables;
- ✓ au début de la série (avant le vanadium) les orbitales *3d* ne sont pas, du point de vue énergétique, entièrement disponibles pour la liaison, ainsi que la règle *EAN* n'est pas opérante;
- ✓ pour les séries *4d* et *5d* sont anticipées des tendances similaires.

En somme, on attend que la règle *EAN* soit valide vers les *millieux des séries de transition*, lorsque les métaux présentent des *valeurs basses des degrés d'oxydation*. L'augmentation des degrés d'oxydation a comme effet l'augmentation de la séparation des courbes ci-dessus, ainsi que la valeur limite des degrés d'oxydation pour lesquelles la règle *EAN* est fiable est ≤ (+1).

Pourtant, dans les régions d'applicabilité, la règle *EAN* représente un *guide* utile pour la déduction de la *structure moléculaire* et de la *stéréochimie*.

Ainsi, la règle *EAN* peut être appliquée avec succès pour le traitement de la stéréochimie et la structure des ***carbonyles métalliques binaires*** et d'autres ***composés organo-métalliques***.

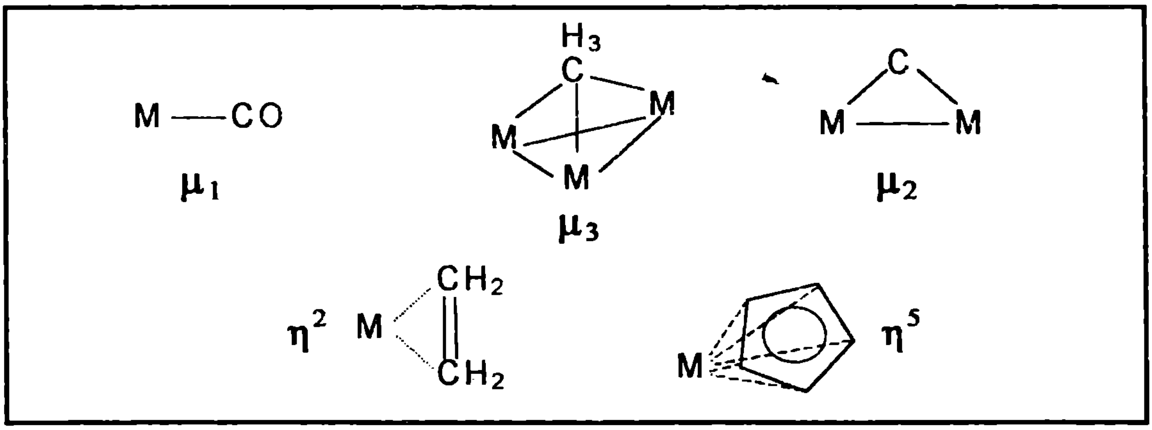
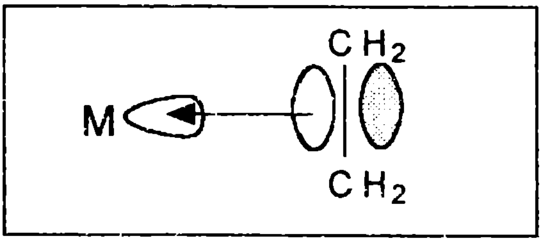


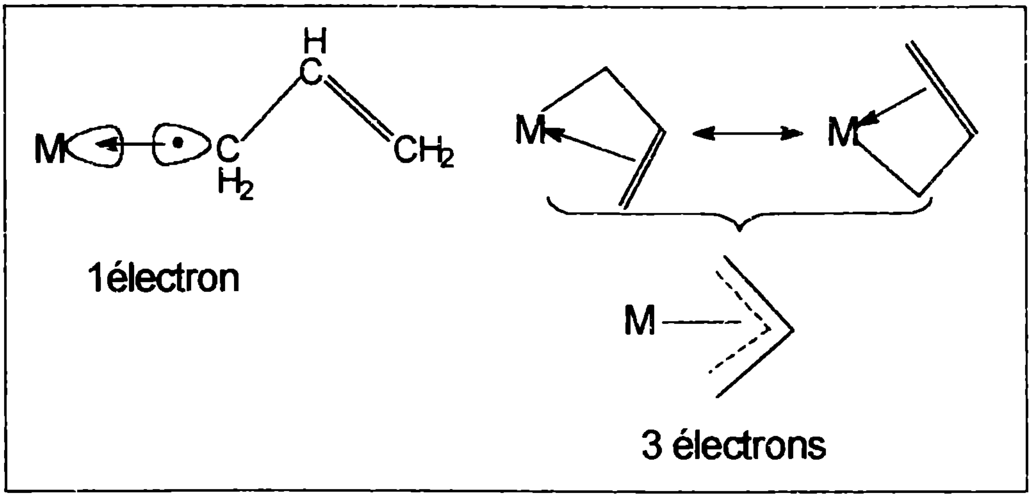
*Figure X.14*. Notation des liaisons dans les composés organo-métalliques.

Pour compter le nombre total d'électrons on applique un set de sous-règles simples (bien que arbitraires):

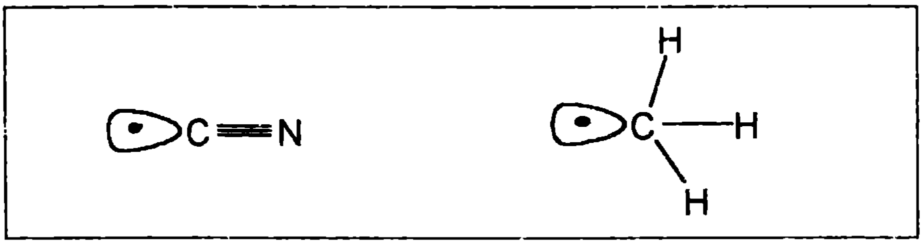
- on attribue arbitrairement au *métal* le nombre d'oxydation égal à la *zéro*;
- on additionne ou on soustrait des électrons en fonction de la *charge totale* du complexe (addition pour la charge négative et soustraction pour la charge positive);
- un lien *σ métal - métal* est un donneur de *un électron* pour chacun des atomes métalliques, ou, respectivement, un donneur de *deux électrons* pour le complexe entier.
- les *ligands* sont considérés *neutres*; le nombre d'électrons donnés par les différents ligands présents dans les composés métal-organiques est présenté dans ce qui suit:
  - ✓ virtuellement, le *monoxyde de carbone* est toujours un *donneur de deux électrons* (comme on vera plus tard, on a seulement deux ou trois exceptions), le nombre d'électrons donnés par un ligand CO ne dépendant pas du nombre de centres métalliques liés;
  - ✓ une alckène est un donneur de *deux électrons*, respectivement la paire responsable pour la formation du lien π C=C:



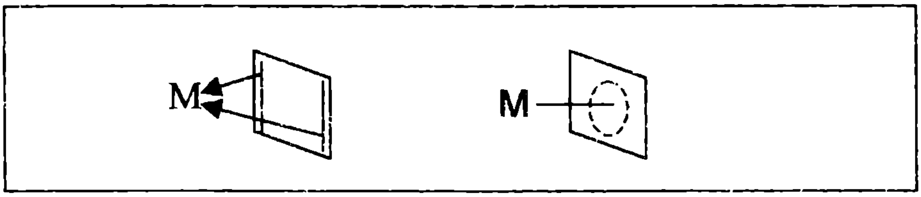
  - ✓ les allyles (par exemple $C_3H_5$) sont des donneurs de *un électron* ou de *trois électrons*:



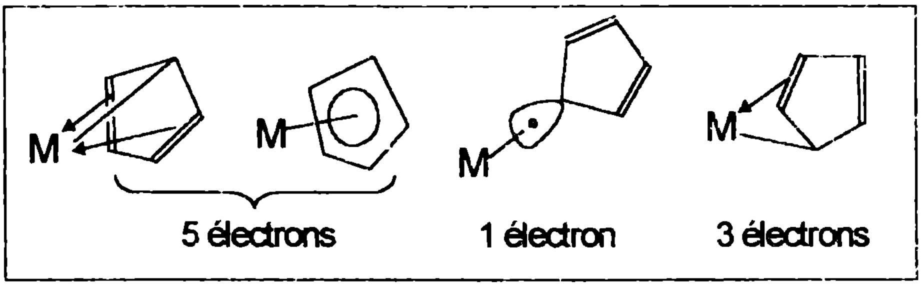
✓ CN et $CH_3$ sont des donneurs de *un électron*:



✓ cyclobutadiene ($C_4H_4$) est un donneur de *quatre électrons*:



✓ cyclopentadyenyle (Cp, $C_5H_5$) est, usuellement, un donneur de *cinq électrons*, mais il peut être aussi un doneur de *trois* ou *un électron*:

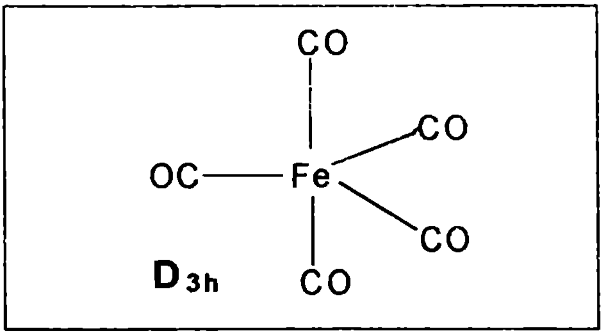


Observons que lorsque $Cp^-$ est un donneur de *6 électrons* le métal est considéré dans un degré d'oxydation positif (+1) et la manière globale de compter les électrons reste la même.

Dans ce qui suit sont présentés quelques exemples de composés métal-organiques dont les structures sont établies par voie expérimentale, où, en appliquant les règles ci-dessus mentionnées pour compter les électrons, on observe que, dans tous les cas, le nombre d'électrons "de valence" d'un centre métallique est égal à **18**:

**$Fe(CO)_5$:**

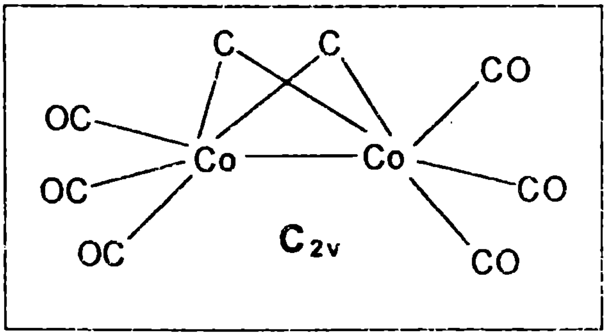
| | |
|---|---|
| Fe (**0**) : ($3d^64s^2$) : | 8 |
| 5 · CO: 5 · 2: | 10 |
| no. total é / Fe: | **18** |



- **$Co_2(CO)_8$:**

Considérons chaque atome Co:

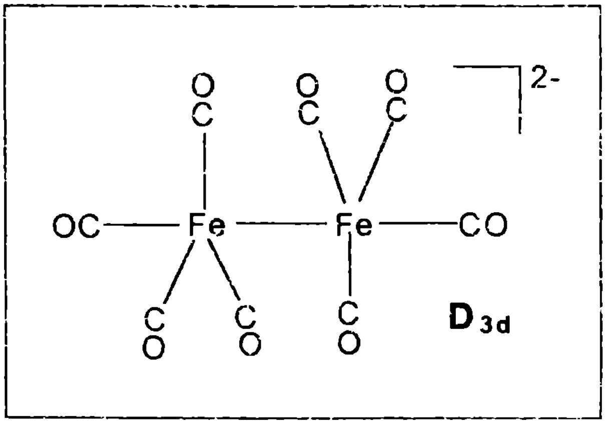
| | |
|---|---|
| Co(**0**) ($3d^7 4s^2$) : | 9é$^-$ |
| 3 · $\mu_1$-CO(terminal): | 6 |
| 2 · $\mu_2$-CO(pontant): | 2 |
| liaison M – M : | 1 |
| No.total e$^-$/ atome Co: | **18** |


C
C
CO
OC
Co
Co
OC
CO
OC
C2v
CO

Dans l'exemple précédent, observons que chacun des CO pontants a été considéré un donneur de **1 e$^-$** pour chaque Co, respectivement comme un donneur de **2 e$^-$** par molécule de ligand CO.

- **$[Fe_2(CO)_8]^{2-}$:**

| | |
|---|---|
| Fe(**0**): | 8 |
| 1charge/unité Fe: | 1 |
| 4 · CO : | 8 |
| liaison M – M: | 1 |
| No.total é$^-$ / Fe: | **18** |


O
C
O
C
O
C
2-
OC
Fe
Fe
CO
C
O
C
O
C
O
D3d

- **$Fe(Cp)_2$** (ferrocène):

| | |
|---|---|
| Fe (**0**) | 8 |
| 2 · Cp (2 · 5) | 10 |
| | **18** |

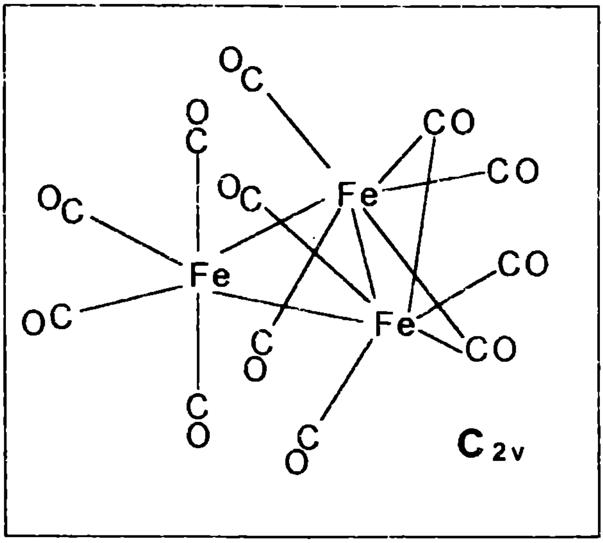
- **$Fe_3(CO)_{12}$:**

**2Fe en pont:**

| | |
|---|---|
| Fe(**0**): | 8 |
| 3·$\mu_1$-CO: 3·2: | 6 |
| 2·$\mu_2$-CO: 2·1: | 2 |
| 2liens Fe-Fe: 2·1: | 2 |
| no.é$^-$ / Fe: | **18** |

**1Fe unique:**

| | |
|---|---|
| Fe(**0**): | 8 |
| 4·$\mu_1$-CO: 4·2: | 8 |
| 2liens Fe-Fe: 2·1: | 2 |
| no.é$^-$ / Fe: | **18** |


OC
OC
CO
OC
OC
Fe
CO
OC
Fe
CO
OC
Fe
CO
CO
CO
CO
CO
C2v

Dans les exemples ci-dessus les structures confirmées par voie expérimentale sont les mêmes avec celles déduites à l'aide de la règle des 18 électrons.

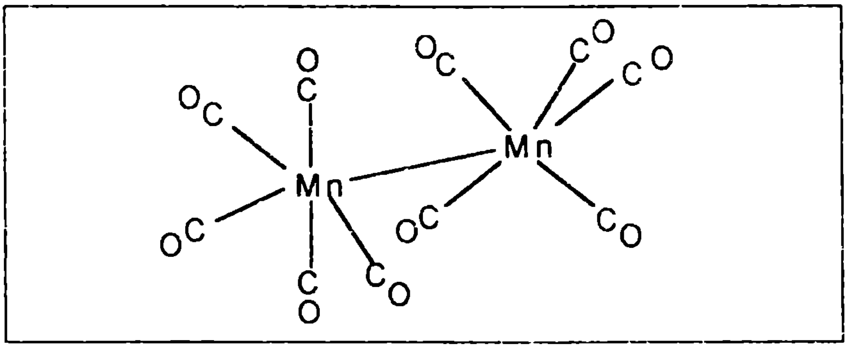
Ainsi, à l'aide de la règle des 18 électrons on peut déduire le nombre des liaisons M – M dans un composé organo-métllique contenant ***n*** atomes métalliques; par exemple:

**$Mn_2(CO)_{10}$**: le nombre total d'électrons: $2 \cdot$ Mn: 14 é

$10 \cdot$ CO: 20 é

Total: **34** é

En divisant ce nombre total par deux (deux atomes Mn) en résulte 17 é / atome Mn, c'est-à-dire c'est un électron qui manque du "nombre magique" 18; le nombre d'électrons / atome Mn peut être porté à 18 en considérant, supplémentairement, la formation d'une liaison Mn – Mn, respectivement:



Une formule simple à l'aide de laquelle on peut déduire *le nombre **m** des liaisons* **M – M** d'un composé organo-métallique contenant *n* atomes de métal M est la suivante:

$$\boxed{m = \frac{18n - (\text{nombre total d'électrons de valence})}{2}} \qquad (X.7)$$

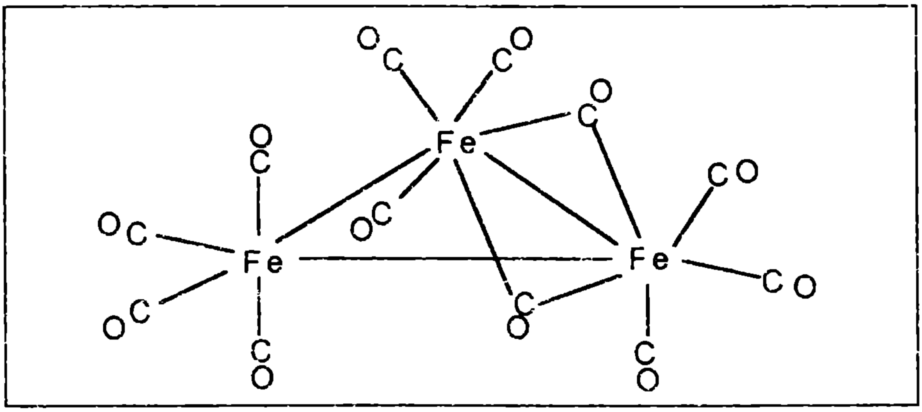
Ainsi, pour **$Fe_3(CO)_{12}$** on a le nombre total d'électrons de valence:

3 Fe (0) + 12 CO:

$3 \cdot 8 + 12 \cdot 2 = 48$

$$m = \frac{(18 \cdot 3) - 48}{2} = 3,$$

ce qui est en accord avec la structure déterminée par crystallographie de rayons X:



Notons pourtant que à l'aide de la règle EAN on ne peut pas prévoir la présence du $\mu_2$-CO.

La règle des 18 électrons peut être justifiée dans les termes du *modèle des orbitales moléculaires*. Ainsi, on sait que les ligands qui forment des composés organo-métalliques ont un caractère *$\pi$ accepteur* marqué;

- Dans le cas des composés ayant un environement *octaédrique* des centres métalliques, les *orbitales moléculaires liantes* sont, suivant l'ordre croissant de leur énergie (voir le diagramme V.39):

  $(a_{1g})_\sigma$, $(t_{1u})_\sigma$, $(e_g)_\sigma$, $(t_{2g})_\pi$ ,

  respectivement *neuf orbitales moléculaires liantes* ($\sigma$ et $\pi$), qui peuvent accueillir, lorsqu'elles sont *complètement occupées*, exactement **18** électrons.
- Pour une gométrie d'environement *tétraédrique* du centre métallique, les orbitales molécualires liantes sont les suivantes (diagramme V.56):

  $(a_1)_\sigma$, $(t_2)_\sigma$, $(e)_\pi$, $(t_2)_\pi$ ,

  respectivement toujours *neuf orbitales moléculaires*, en mesure d'accueillir **18** électrons.
- On peut déduire que le même nombre de *neuf orbitales moléculaires liantes* ($\sigma$ et $\pi$) se forment dans le cas des environements correspondant au nombre de coordination égal à **5** (géométrie *bipyramyde trigonale* ou *pyramide carrée*) des centres métalliques.

Dans tous les cas ci-dessus mentionnés on peut apprécier que la stabilité des composés organo-métalliques correspondants, caractérisée par l'existence de 18 électrons dans les orbitales moléculaires, est associée à *l'occupation complète des orbitales moléculaires $\pi$ – liantes*; d'ailleurs, comme on vera plus tard, pour la plupart des composés organo-métalliques, la tendance de former des liaisons $\pi$ fortes est dominante par rapport à tout effet $\sigma$ – liant.

- Dans le cas d'un composé ayant un environement *plan-carré* du centre métallique (groupe de symétrie **$D_{4h}$**, voir figure V.21) les représentation irréductibles formées par les orbitales de valence du centre métallique sont:

| $d_{z^2}$ | $d_{x^2-y^2}$ | $d_{xy}$ | $(d_{xz}, d_{yz})$ | $s$ | $p_z$ | $(p_x, p_y)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $a_{1g}$ | $b_{1g}$ | $b_{2g}$ | $e_g$ | $a_{1g}$ | $a_{2u}$ | $e_u$ |

Le diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires est le suivant:

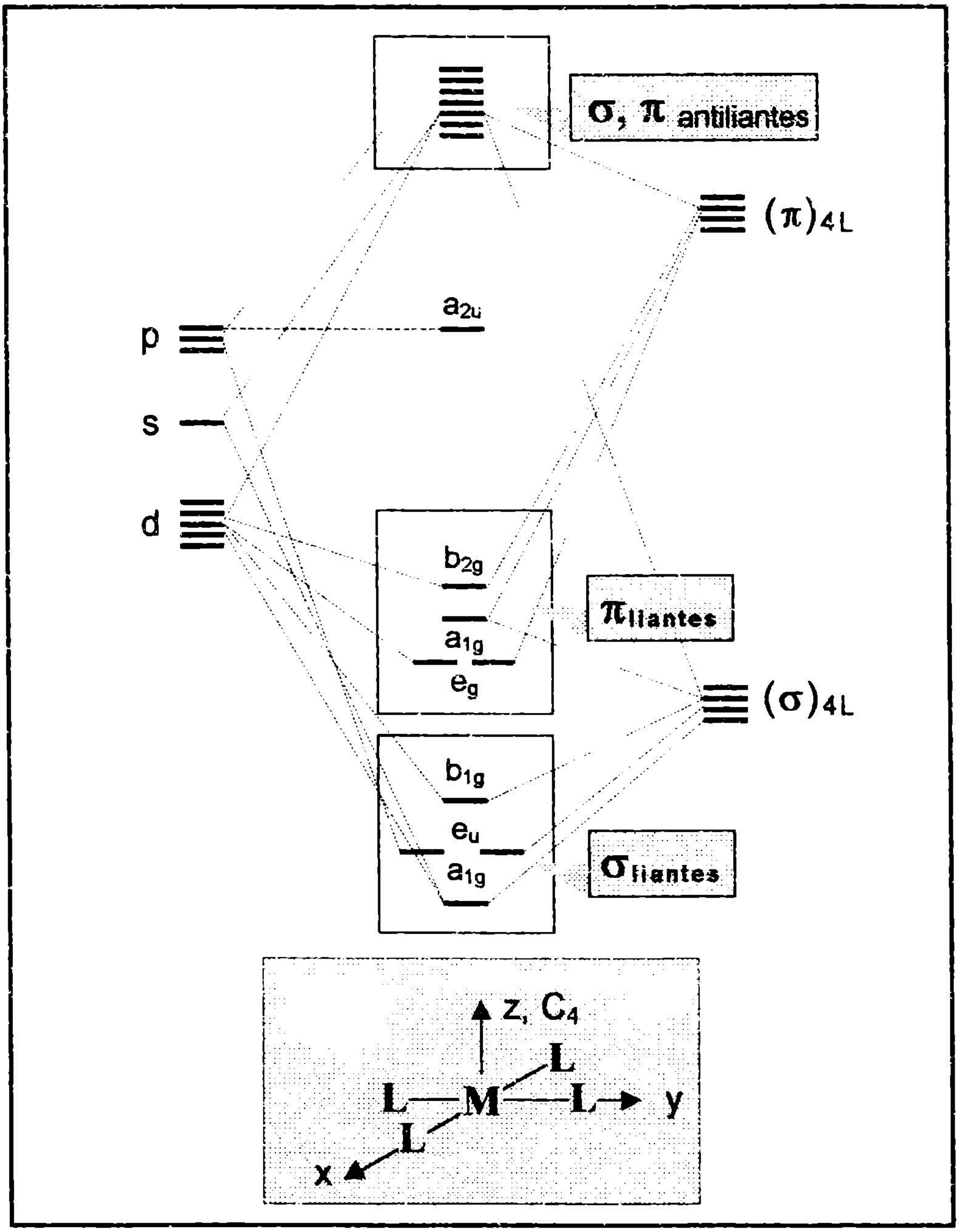

σ, π antiliantes
(π)4L
p
s
d
a2u
b2g
a1g
eg
πliantes
(σ)4L
b1g
eu
a1g
σliantes
z, C4
L
L
M
L
y
L
x

*Figure X.15*. Diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires d'un complexe plan-carré.

Dans le diagramme de la figure X.15 on observe que le nombre d'orbitales moléculaires liantes ($\sigma$ et $\pi$) est égal à huit; en effet, le nombre d'électrons de valaence qui est caractéristique aux composés plans-carrés, par exemple $[HPt(PMe_3)_3]$, est plutôt **16** que 18.

L'existence et la stabilité d'un grand nombre de composés organométalliques peuvent être expliquées et la réactivité de ces composés peut être prédite à la base des *similitudes* entre les ***orbitales de frontière*** des entités organiques et inorganiques

Les rélation de similitude sont établies en utilisant le ***principe de l'analogie isolobaire***, respectivement de *l'équivalence des lobes* des orbitales de frontière.

Les ***orbitales de frontière*** sont les orbitales *d'un fragment moléculaire* (par exemple $Fe(CO)_3$) qui peuvent *participer aux liaisons*; autrement dit, ces orbitales de frontière sont les *équivalents moléculaires des orbitales atomiques de valence*. Ces orbitales sont disponibles pour *accepter* ou pour *donner* la densité électronique et elles peuvent être, généralement:

- **HOMO** (des orbitales moléculaires occupées ayant l'énergie la plus élevée – *Highest Occupied Molecular Orbital*);
- **LUMO** (des orbitales moléculaires vacantes ayant l'énergie la plus basse – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Avant de discuter la manière d'utiliser le *principe de l'isolobalité* il est important de comprendre la *nature des orbitales de frontière* dans les composés complexes $\mathbf{ML_n}$.

Ainsi, considerons des *fragments* $\mathbf{ML_n}$ dérivés d'un *octaèdre*:

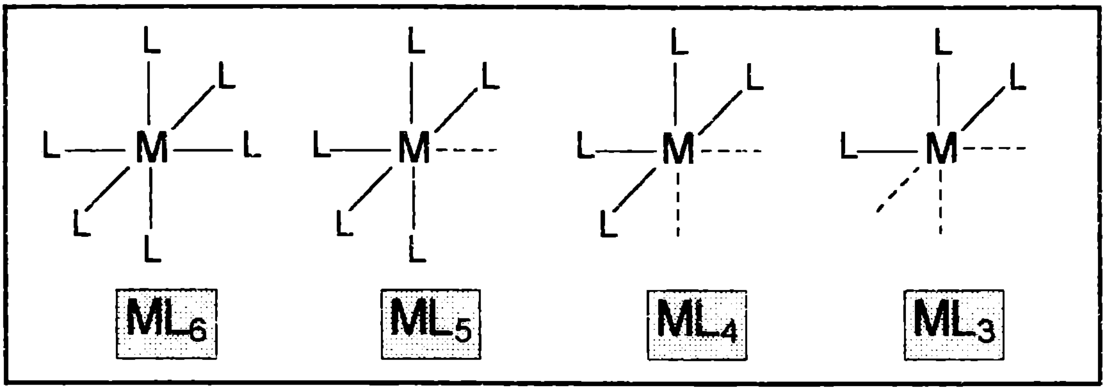


*Figure X.16*. Fragments $ML_n$ dérivés d'un octaèdre $ML_6$.

Pour les complexes $ML_6$ et $ML_5$ des diagrammes d'orbitales moléculaires reflétant les liaisons $\sigma$ seulement sont les suivants:

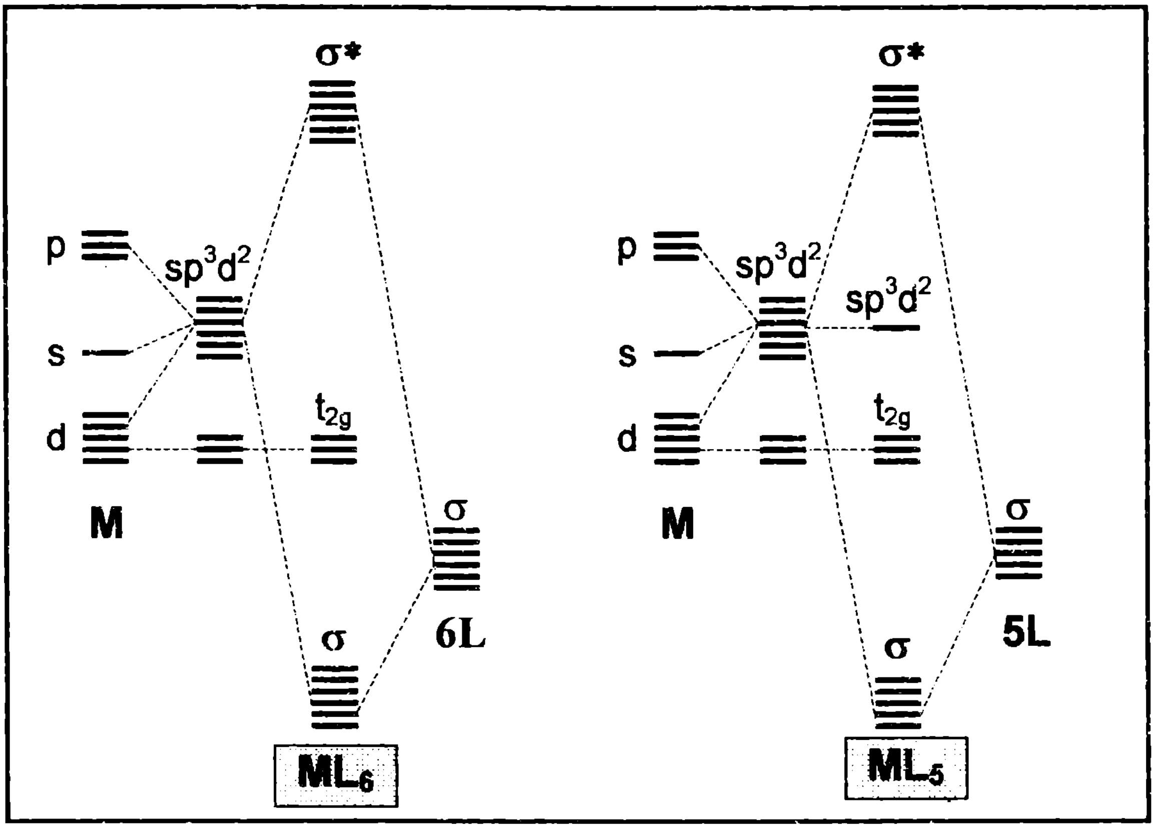


*Figure X.17*. Liaisons $\sigma$ dans les fragments $ML_6$, $ML_5$.

On doit faire les *remarques* suivantes:

- dans la construction de ces diagrammes on a été premièrement considérée la hybridation de l'orbitale *s*, des trois orbiatels *p* et de deux des cinq orbitales *d* du centre métallique, avec la formation des *six orbitales hybrides* $\boldsymbol{d^2sp^3}$, qui vont se combiner avec les orbitales $\sigma$ des ligands;
- pour un complexe $ML_5$:
  - ✓ *cinq* de ces six orbitales hybrides se combinent avec cinq orbitales de groupe ($\sigma$) des ligands, avec formation de *cinq* orbitales moléculaires $\sigma$ (liantes) et *cinq* orbitales moléculaires $\sigma^*$ (antiliantes);
  - ✓ la sixième orbitale hybride $d^2sp^3$, celle *orientée vers la position vacante* de l'octaèdre, ne changera pas l'énergie et elle deviendra une *orbitale de frontière*:

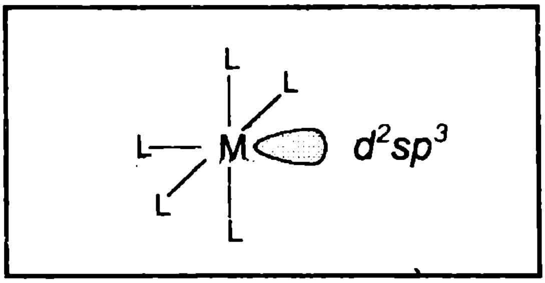


*Figure X.18.*

Orbitale de frontière dans un fragment $ML_5$.

➢ lorsque le nombre des ligands est égal à *quatre*, respectivemen à *trois*, c'est-à-dire dans les cas des fragments $ML_4$, respectivement $ML_3$, l'énergie restera la même pour *deux* ($ML_4$) respectivement *trois* ($ML_3$) orbitales hybrides et les diagrammes d'orbitales moléculaires correspondants seront les suivants:

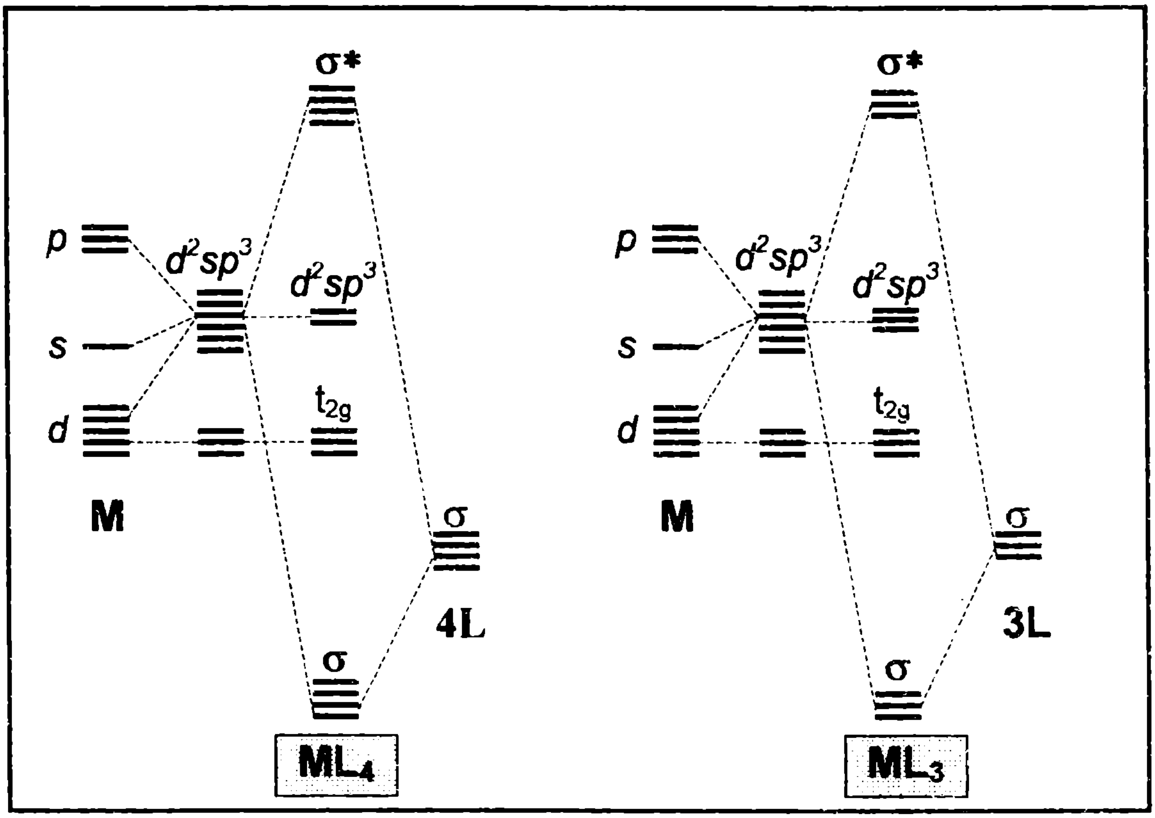

σ*
p
s
d
M
d²sp³
d²sp³
t2g
σ
4L
σ
ML₄
σ*
p
s
d
M
d²sp³
d²sp³
t2g
σ
3L
σ
ML₃

*Figure X.19.* Liaisons σ dans les fragments $ML_4$, $ML_3$.

➢ pour les fragments $ML_4$ et $ML_3$ les orbitales non-liantes $d^2sp^3$ sont équivalentes à:

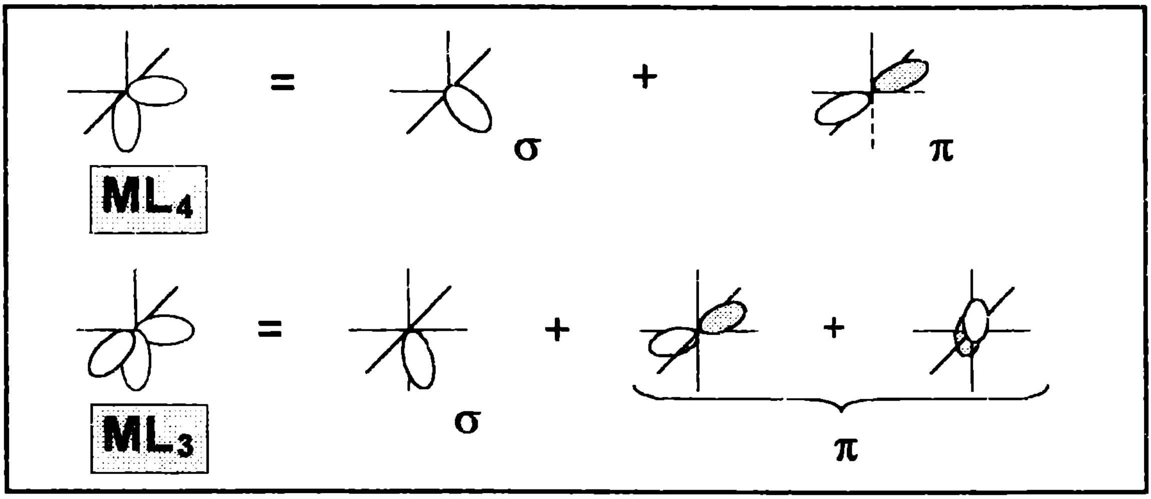
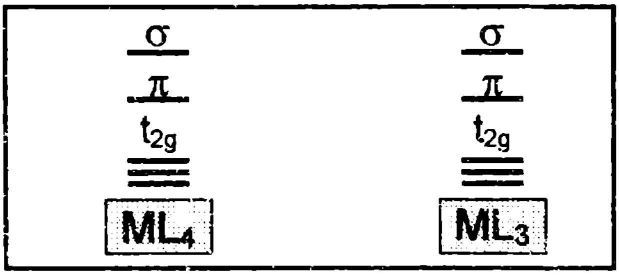

=
+
σ
π
ML₄
=
+
+
σ
π
ML₃

*Figure X.20.* Orbitales de frontière dans les fragments $ML_4$, $ML_3$.

≻ les observations ci-dessus correspondent aux suivants diagrammes partiels d'orbitales moléculaires:

*Figure X.21.*

Sucession de certaines orbitales moléculaires des fragments $ML_4$, $ML_3$.



Le reste de la discution a comme fondament trois *principes fondamentaux*:

- Certains *fragments* sont ***"isolobaires"*** si:
  - ✓ le nombre
  - ✓ la symétrie
  - ✓ l'extension spatiale
  - ✓ l'énergie

  } de leurs *orbitales de frontière* sont *similaires*.
- La condition pour la réalisation d'une *liaison* entre des différents *fragments* est qu'ils soit *isolobaires*.
- Deux *fragments isolobaires* et ayant le *même nombre d'électrons* vont se *lier* dans la *même manière* et vont former des *complexes similaires*.

Ainsi, par exemple:

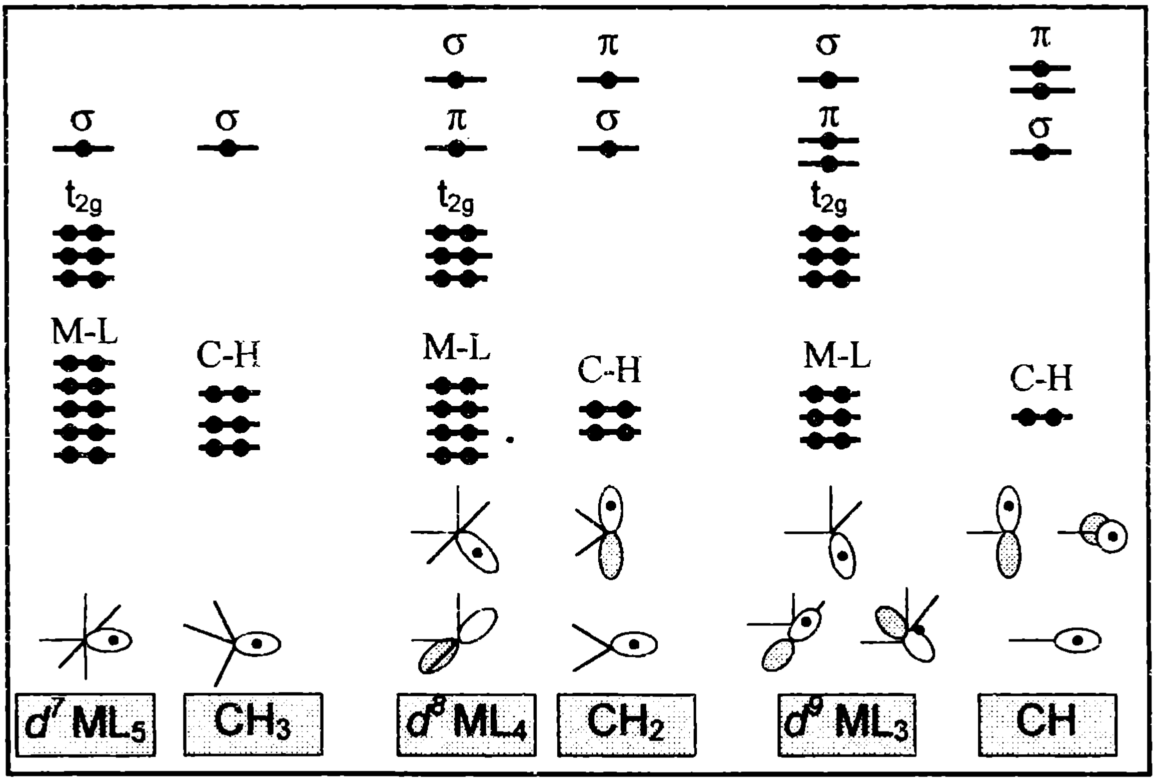


*Figure X.22.* Trois groupes de fragments isolobaires.

Dans le diagrammes précédentes s'observe que:

- $d^7$ $ML_5$ est isolobaire avec $CH_3$;
- $d^8$ $ML_4$ est isolobaire avec $CH_2$;
- $d^9$ $ML_3$ est isolobaire avec CH.

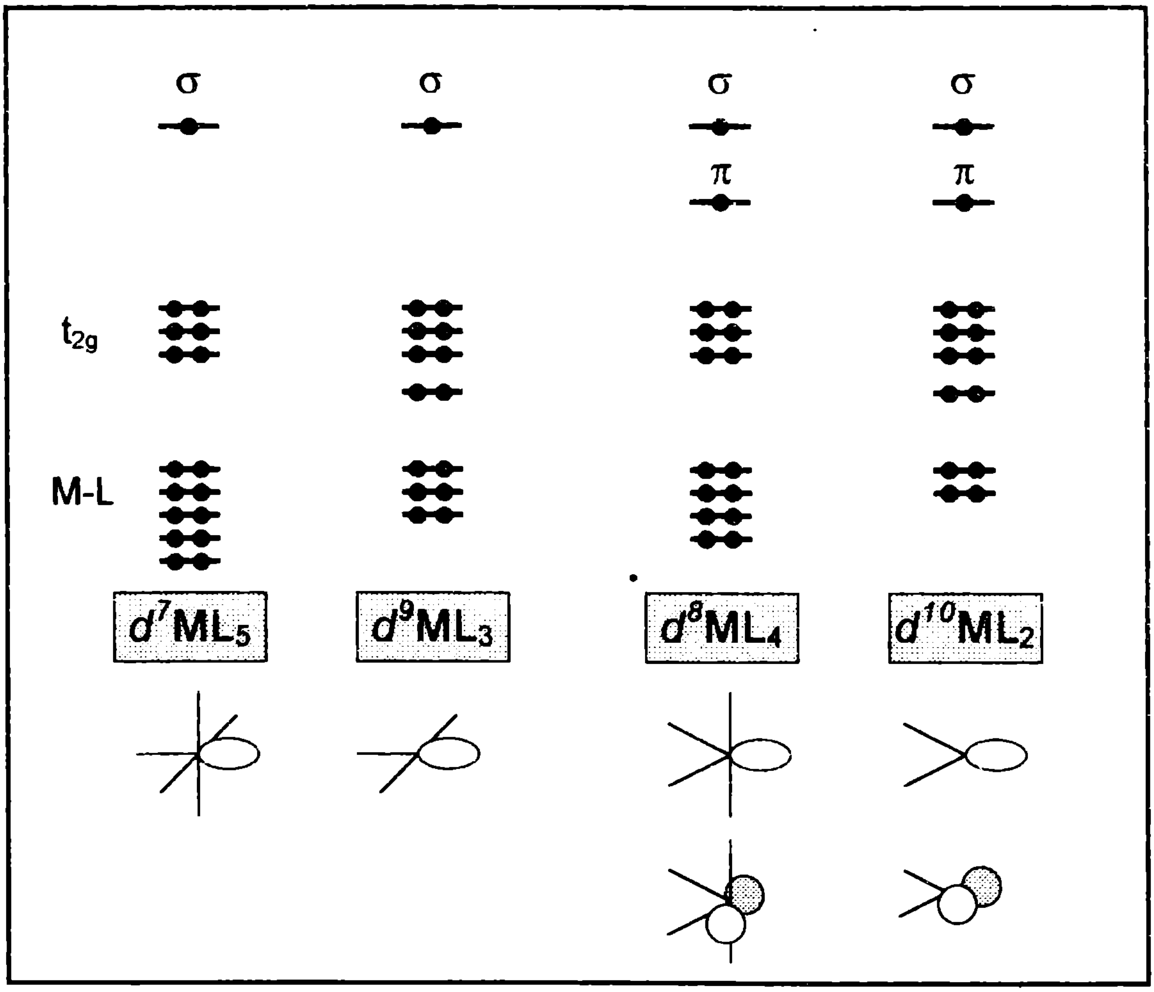
Observons que le raisonnement concernant un fragment formé par un centre métallique ayant une configuration électronique $d^n$ doit prendre en compte l'état d'oxydation formel du métal.

Par exemple, $(CO)_4ClW$ contient le tungstène dans le degré d'oxydation +1 (Cl étant $Cl^-$) et $(CO)_4ClW$ est une unité $d^5$ $ML_5$.

Le degré d'oxydation du métal s'établit en considérant que tous les ligands seraient enlevés avec la couche de valence complète, par exemple Cl comme $Cl^-$, $CH_3$ comme $CH_3^-$, CO comme CO.

En enlevant *deux ligands* à partir des fragments $ML_5$ ou $ML_4$, en résultent d'autres relations d'analogie isolobaire:

Figure X.23. Analogie isolobaire $d^7ML_5$ / $d^9ML_3$; $d^8ML_4$ / $d^{10}$ $ML_2$.



Dans la figure précedente (X.21) on observe que:

- en éliminant les deux ligands situés sur l'axe $z$, l'orbitale $d_{z^2}$ devient *non liante* et va rejoindre le set $\mathbf{t_{2g}}$;
- par conséquent: - $d^n$ $ML_5$ est isolobaire avec $d^{n+2}$ $ML_3$ (forme de "T");
  - $d^n$ $ML_4$ est isolobaire avec $d^{n+2}$ $ML_2$,

  étant donné que les deux électrons supplémentaires occuperont l'orbitale $d_{z^2}$, qui ne participe pas à la formation des liaisons, et, par suite, les orbitales de fronière seront les mêmes;
- similairement, les fragments $d^n$ $ML_3$ (forme de "T") et $d^{n+2}$ ML sont isolobaires.

Ainsi:

- $d^9$ $ML_3$ (forme de "T") est isolobaire avec $d^7ML_5$ qui est isolobaire avec $CH_3$;
- $d^{10}$ $ML_2$ (angulaire) est isolobaire avec $d^8ML_4$ qui est isolobaire avec $CH_2$.

En ce qui concerne *l'implication des orbitales* $\boldsymbol{t_{2g}}$ *dans les fragments isolobaires* notons les suivantes relations d'analogie isolobaire:

- ✓ $d^7$ $ML_5$ - CH3:
- ✓ $d^6$ $ML_5$ - $CH_2$;
- ✓ $d^5$ $ML_5$ - CH.

Ces relations peuvent être comprises en tenant compte de l'implication des orbitales $\mathbf{t_{2g}}$.

Ainsi, pour un fragment $ML_5$, par rapport au eventuel sixième ligand deux des orbitales $t_{2g}$ ont une symétrie du type $\pi$ pendant que la symétrie de la troisième orbitale est du type $\delta$:

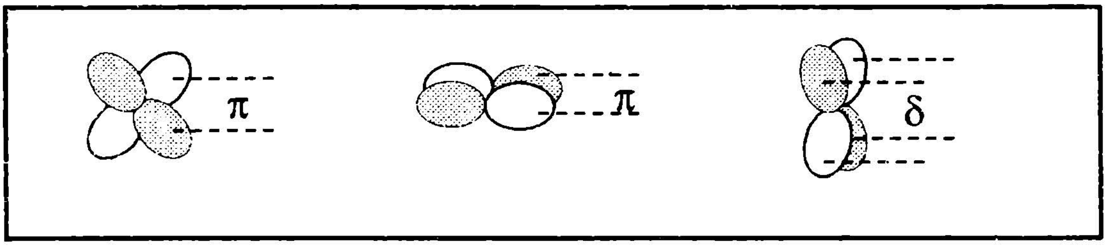


*Figure X.24*. Symétries des orbitales $t_{2g}$ d'un fragment $ML_5$ par rapport à un éventuel sixième ligand.

- ✓ Pour une configuration $d^6$ les orbitales peuvent être occupées ainsi:

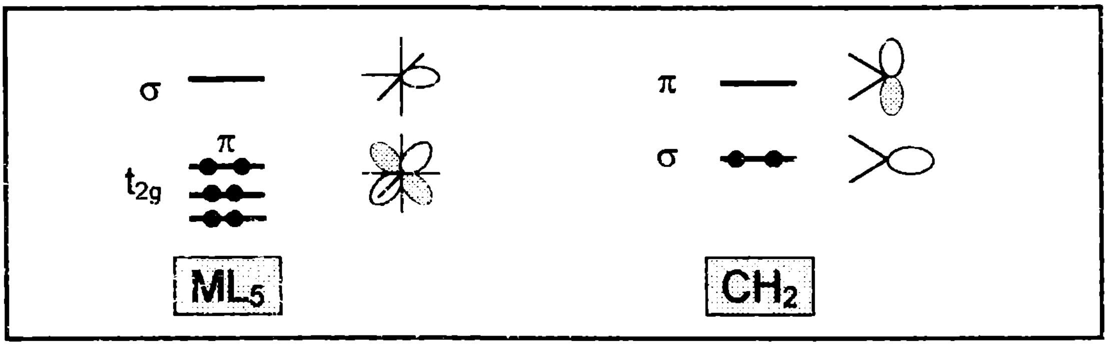


*Figure X.25*. Occupation des orbitales des fragments isolobaires $d^6$ $ML_5$ - $CH_2$;

- ✓ Similairement, en utilisant les deux orbitales de symétrie *π* du set $t_{2g}$, $d^5$ $ML_5$ est isolobaire avec CH.

D'autres relations d'analogie isolobaire impliquant les orbitales $t_{2g}$ sont:

- ➢ $d^8$ $ML_3$ (forme de "T") est isolobaire avec $CH_2$;
- ➢ $d^7$ $ML_3$ est isolobaire avec CH.

## ANNEXE V

# Règles de sélection des transitions électroniques. Absorbtion de la radiation électromagnétique polarisée.

❒ ***L'intensité*** (***I***) d'une transition est associée à son *caractère plus ou moins permis*; elle dépend du moment ***Q*** de la transition:

$$I = Q^2 \qquad (X.8)$$

● Le moment ***Q*** de la transition entre deux états énergétiques (d'une molécule, par exemple), $\Psi_a$ (état initial) et $\Psi_b$ (état final) provoquée par l'absorbtion d'une radiation électromagnétique est donné par la relation:

$$Q = \int \Psi_a^*(O)\Psi_b d\tau = \langle \Psi_a | O | \Psi_b \rangle, \qquad (X.9)$$

où $O$ est l'opérateur de la radiation électromagnétique; la transition sera permise, respectivement son intensité sera $\neq 0$, lorsque $Q \neq 0$.

- Dans un processus d'absorbtion de la radiation électromagnétique les substances (atomes ou molécules) sont le sujet de l'effet des composantes *électrique* et *magnétique* de la radiation.

Généralement, l'interaction avec la composante magnétique est d'environ $10^5$ fois plus faible que celle avec la composante électrique, ainsi que, dans une première approximation, elle peut être negligée. Par suite, l'expression du moment de la transition sera:

$$\boldsymbol{Q} = <\Psi_a \,|\, \boldsymbol{p} \,|\, \Psi_b>, \text{ où } \boldsymbol{p} = e \cdot \boldsymbol{r} \qquad (X.10)$$

($e$: charge électronique, $r$: vecteur radial, décrivant l'orientation du moment du dipole électrique):

$$\boldsymbol{p}: \begin{cases} p_x = \sum_i e_i x_i \\ p_y = \sum_i e_i y_i \\ p_z = \sum_i e_i z_i \end{cases} \qquad (X.11)$$

- La composante électrique de la radiation sera en interaction avec le moment électrique de dipole de la molécule.

Tout état énergétique d'une molécule ($\Psi$) peut être décrit comme un produit simple entre une *partie spatiale*, $\Psi_S$, et une *partie de spin*, $\Psi_s$, $\Psi = \Psi_S \cdot \Psi_s$.

La condition qu'une transition entre deux états énergétiques, $\Psi_a$ et $\Psi_b$ soit *permise* devient donc:

$$\boldsymbol{Q} = <(\Psi_S)_a(\Psi_s)_a \,|\, \boldsymbol{p} \,|\, (\Psi_S)_b(\Psi_s)_b> \neq 0 \qquad (X.12)$$

L'opérateur $\boldsymbol{p} = e \cdot \boldsymbol{r}$ dépend seulement des coordonnés spatiales (la radiation électromagnétique, respectivement la lumière, n'a pas des propriétés de spin et, par suite, n'influence pas ce type de propriétés); par conséquent, en regroupant les variables dans l'intégrale $\boldsymbol{Q}$, la condition pour le caractère permis de la transition devient:

$$\boldsymbol{Q} = <(\Psi_S)_a \,|\, \boldsymbol{p} \,|\, (\Psi_S)_b> \; < (\Psi_s)_a \,|\, (\Psi_s)_b \qquad (X.13)$$

- En faisant abstraction de la nature de la partie spatiale, $\boldsymbol{Q} = 0$, respectivement l'intensité $\boldsymbol{I}$ de la transition ($\boldsymbol{I} = \boldsymbol{Q}^2$) est égale à zéro pour $(\Psi_s)_a \neq (\Psi_s)_b$.

En résulte ainsi ce qu'on appele ***la règle de sélection de spin***, qui interdit les transitions électroniques entre des états ayant des multiplicités de spin (2S+1) différentes; par suite, selon cette règle de sélection, une transition sera *permise* si **ΔS = 0**.

- En considérant maintenant les transitions entre des états ayant la même multiplicité de spin, l'intégrale de spin $<(\Psi_s)_a \mid (\Psi_s)_b>$ est non-nulle; lorsque toutes les fonctions rélévantes sont normées cette intégrale est égale à l'unité; le moment de la transition sera:

$$\boldsymbol{Q} = <(\Psi_S)_a \mid \boldsymbol{p} \mid (\Psi_S)_b> \qquad (X.14)$$

Autrement dit, la transition sera permise si l'intégrale spatiale définissant le moment de la transition sera aussi non-nulle:

$$\boldsymbol{Q'} = <(\Psi_S)_a \mid \boldsymbol{p} \mid (\Psi_S)_b> \neq 0 \qquad (X.15)$$

- Généralement, ces intégrales son difficilement à calculer; on peut pourtant simplifier le calcul en utilisant des considérants de symétrie.

Ainsi, dans les respect des conditions de symétrie, pour avoir une intégrale $\boldsymbol{Q'}$ non-nulle l'*intégrand* doit être *totalement symétrique.*

Dans les termes de la théorie des groupes, cette condition correspond à l'obligativité que les produits internes $\Gamma_a \times \Gamma(\boldsymbol{p}) \times \Gamma_b$ (où $\Gamma_a$, $\Gamma_b$ sont les représentations irréductibles formées par les états (fonctions d'onde) $\Psi_a$, $\Psi_b$ et $\Gamma(\boldsymbol{p})$ ( $\Gamma_x$, $\Gamma_y$, $\Gamma_z$) sont les représentations irréductibles des composantes $p_x$, $p_y$, $p_z$ du moment de dipole $\boldsymbol{p}$) contiennent la *représentation totalement symétrique* du groupe ponctuel de symétrie respectif (par exemple $A_{1g}$, $A_1'$, $A_1$, A, suivant le cas). Par suite, cette condition devient:

$$\left.\begin{array}{l} \Gamma_a \times \Gamma_x \times \Gamma_b \supset A \\ \Gamma_a \times \Gamma_y \times \Gamma_b \supset A \\ \Gamma_a \times \Gamma_z \times \Gamma_b \supset A \end{array}\right\} \qquad (X.16)$$

Dans les relations ci-dessus **A** est la *représentation totalement symétrique* du groupe.

Les composantes $\Gamma_x$, $\Gamma_y$, $\Gamma_z$ du moment de dipole se transforment, sous l'action des opérations de symétrie du groupe ponctuel, analogiquement aux *vecteurs de translation* $T_x$, $T_y$, $T_z$, respectivement aux coordonnés *x, y, z* du centre du groupe (rappelons qu'on a le même effet sur les orbitales $p_x$, $p_y$, $p_z$ d'un atome situé dans le centre du groupe ponctuel de symétrie).

Les conditions ci-dessus deviennent ainsi:

$$\left.\begin{array}{l} \Gamma_a \times \Gamma_b \supset \Gamma_x; \\ \Gamma_a \times \Gamma_b \supset \Gamma_y; \\ \Gamma_a \times \Gamma_b \supset \Gamma_z; \end{array}\right\} \qquad (X.17)$$

- À ce point, rappelons la manière de *multiplication des représentations irréductibles*, en exemplifiant pour le groupe octaédrique, en utilisant la forme abréviée du tableau de caractères:

| O | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $A_2$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| E | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 |
| $T_1$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| $T_2$ | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 |
| $T_2 \times E$ | 3 x 2<br>**6** | 0 x (-1)<br>**-1** | 1 x 0<br>**0** | (-1) x 0<br>**0** | (-1) x 2<br>**-2** |

Les caractères ci-dessus correspondent à une représentation réductible; en la réduisant (selon la règle de réduction déjà connue) on obtient les représentations irréductibles composantes: $(T_2) \times (E) : T_1 + T_2$

Pour un groupe octaédrique ayant un centre de symétrie, **$O_h$**, le produit des représentations $T_{2g} \times E_g$ (ayant le même comportement à l'égard de l'inversion) conduit aux représentations irréductibles $T_{1g} + T_{2g}$.

- Généralement, dans un groupe ayant un centre de symétrie les produits des deux représentations irréductibles seront:

$$g \times g = g; \quad u \times u = g; \quad g \times u = u; \quad u \times g = u. \qquad (X.18)$$

Dans le cas de ces groupes, les représentations irréductibles pour lesquelles les composantes du moment de dipole sont des bases seront des représentations du type *u* (similiaremenr aux orbitales *p*).

Par suite, les produits $\Gamma_a \times \Gamma(p) \times \Gamma_b$ vont contenir la représentation totalement symétrique (qui est toujours du type *g*) seulement si le produit $\Gamma_a \times \Gamma_b$ sera du type *u* ($u \times u = g$); cette condition est accomplie seulement lorsque l'une des fonctions d'onde est paire et l'autre est impaire par rapport au centre de symétrie ($g \times u \times u = u \times u = g$).

C'est d'ici que dérive une autre règle de sélectrion des transitions électroniques, respectivement ***la règle de sélection Laporte***, selon laquelle *les transitions entre des états de même parité,* ***g* → *g*, *u* → *u*** *sont interdites.*

❒ Dans le cas des composés ayant une *symétrie basse*, formant, à l'état solide, des *monocristaux*, une étape supplémentaire est l'étude de *l'absorbtion de la radiation électromagnétique* ***polarisée***.

- Par exemple, un composé caractérisé par le groupe ponctuel de symétrie $C_{3v}$, n'a pas un centre de symétrie.

Les composantes du moment de dipole d'une telle molécule sont des bases pour les représentations irréductibles $A_1(\mu_z)$, respectivement E $(\mu_x, \mu_y)$. Dans ce cas seront *permises Laporte* les transitions $\Psi_b \leftarrow \Psi_a$ pour lesquelles les produits internes $\Gamma(\Psi_a)$ **x** $\Gamma(\Psi_b)$ contiennent les représentations irréductibles $A_1$ et /ou E:

| $C_{3v}$ | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | *z* |
| $A_2$ | 1 | 1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 0 | *(x,y)* |
| $A_1$ **x** $A_2$ | 1 | 1 | -1 | $A_2$ |
| $A_1$ **x** E | 2 | -1 | 0 | **E** |
| $A_2$ **x** E | 2 | -1 | 0 | **E** |
| $A_1$ **x** $A_1$ | 1 | 1 | 1 | $\mathbf{A_1}$ |
| $A_2$ **x** $A_2$ | 1 | 1 | 1 | $\mathbf{A_1}$ |
| E **x** E | 4 | 1 | 0 | $\mathbf{A_1}$ + $A_2$ + **E** |

Par suite, les transitions électroniques théoriquement possibles dans le cas de l'absorbtion de la radiation polarisée (après l'axe *z* ou dans le plan *xy*) par des monocristaux contenant des molécules ayant la symétrie $C_{3v}$ auront les caractéristiques suivantes:

| Transition<br>$\Psi_a \leftarrow \Psi_b$ | Cractère Laporte<br>permis / interdit | Polarisation |
|---|---|---|
| $A_1 \leftarrow A_2$ ; $A_2 \leftarrow A_1$ | Interdite | |
| $A_1 \leftarrow E$ ; $E \leftarrow A_1$ | Permise | $(x, y)$ |
| $A_2 \leftarrow E$ ; $E \leftarrow A_2$ | Permise | $(x, y)$ |
| $A_1 \leftarrow A_1$ | Permise | $z$ |
| $A_2 \leftarrow A_2$ | Permise | $z$ |
| $E \leftarrow E$ | Permise | $z$; $(x, y)$ |

# XI.

# BIBLIOGRAPHIE

1. M. Brezeanu, P. Spacu, *Chimia combinaţiilor complexe,* Ed. Did. şi Ped., Bucureşti, 1974
2. M. Brezeanu, E. Cristurean, A. Antoniu, D. Marinescu, M. Andruh, *Chimia metalelor,* Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1990
3. C. I, Lepădatu, M. Andruh, *Forma moleculelor anorganice. O introducere in stereochimia anorganică,* Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1998
4. M. Brezeanu, L Patron, M. Andruh, *Combinaţii complexe polinucleare şi aplicaţiile lor,* Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1986
5. Gh. Marcu, *Chimia compuşilor coordinativi,* Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1984
6. D.Negoiu, *Structura electronică a combinaţiilor complexe,* Ed. Did. şi Ped., Bucureşti, 1974
7. D. Marinescu, *Chimie coordinativa,* Ed. Universităţii Bucureşti, 1995
8. D.Negoiu, M.Negoiu, *Structura combinaţiilor anorganice,* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987
9. B. Douglas, D. H. McDaniel, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry,* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983
10. D. M. Stebbens, *Energy Levels in Chemistry,* Macmillan Monographs in the Physical Sciences, 1972
11. D. J. Marks, J. Donnelly, *Introduction to Physical Inorganic Chemistry,* Longman Group Ltd, London and New York, 1978
12. T. M. Dunn, D. S. McClure, R. G. Pearson, *Some Aspects of Crystal Field Theory,* Harper & Row, New York, 1965

13. H. H. Jaffé, M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965
14. J. M. Hollas, *Symmetry in molecules*, Chapman and Hall Ltd, 1972
15. S. M. Owen, A. T. Brooker, *A Guide to Modern Inorganic Chemistry*, Longman Group UK Ltd, London, 1991
16. C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin Inc. 1964
17. F. Basolo, P.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., Wiley, New York, 1967
18. J. K. Burdett, *Molecular Shapes*, Wiley-Interscience, New York, 1980
19. J. P. Fackler, Jr., *Symmetry in Coordination Chemistry*, Academic Press, New York, 1980
20. S. F. A. Kettle, *Coordination Compounds*, Appleton-Century-Crofts, New York, 1969
21. A. E. Martell, ed., *Coordination Chemistry*, Vol. I., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1972
22. M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry: the vallence shell in d-block chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, 1994
23. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gauss, *Basic Inorganic Chemistry*, 3nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976
24. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*, 5nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988
25. A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995

VERIFICAT
2007

Tiparul s-a executat sub cda 640/1999
la Tipografia Editurii Universității din București

VERIFICAT
2017

# ERRATA

Page 90: *Figure V.24.* Influence du type de ligand, de l'ion métallique et de la géométrie de coordination sur le paramètre Δ.

Page 94: Deuxiéme alinéa:

Dans le cas des complexes du Co(II) la comparaison des valeurs ESCC $_{(OC\text{-}6)faible}$ - ESCC $_{(T\text{-}4)}$ met en évidence que l'ion Co(II) n'a pas une préférence réele pour une géométrie quelconque.

Page 190: *Tableau VI.9.* Quelques valeurs typiques des fonctions ***f*** et ***g***.

Première rangée:

| Ion métallique | *g* | Ligand | *f* |
|---|---|---|---|

SBN: 973-575-388-X

Lei 59500